

N-Heteroacene als funktionale Halbleiter in anorganisch-organischen Feldeffekttransistoren



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Nicole Kolmer-Anderl
aus Karlsruhe

Referent:

Prof. Dr. Matthias Rehahn

Korreferent:

Prof. Dr. Christina Thiele

Tag der Einreichung:


30. September 2014

Tag der mündlichen Prüfung:


24. November 2014

Darmstadt 2014

D17



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Januar 2011 bis August 2014 durchgeführt.



Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vi
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	3
2.1 Ladungstransport durch den Festkörper	3
2.1.1 Das Bändermodell	3
2.1.2 Der Hopping-Mechanismus	5
2.2 Der Dünnschichttransistor	10
2.2.1 Herstellung der Halbleiterschicht	15
2.2.1.1 Vakuumbasierte Methoden	16
2.2.1.2 Lösungsbasierte Methoden	16
2.3 Organische Halbleiter für die Transistoranwendung	18
2.3.1 Halbleitende Polymere	20
2.3.2 Kleine Moleküle	22
2.3.2.1 p-Halbleiter	23
2.3.2.2 n-Halbleiter	35
2.4 Metalloxid-Halbleiter für die Transistoranwendung	38
2.4.1 Zinkoxid-Nanopartikel	40
3 Aufgabenstellung	43
4 Die Zinkoxid-Nanopartikel-Dispersion	47
4.1 Zinkoxid-Nanopartikel-Transistoren	59
4.2 Abschätzung der Leitungsbandkante	64
4.3 Fazit	65
5 Die Naphtho[2,3-g]chinoxaline	67
5.1 Retrosynthetische Reaktionsplanung	67

5.2	Synthese der Naphtho[2,3- <i>g</i>]chinoxaline (41)	68
5.3	Untersuchungen zur Vergrößerung des konjugierten π -Systems	76
5.4	Naphtho[2,3- <i>g</i>]chinoxaline mit funktionellen Substituenten	84
5.5	Orbitalenergien und HOMO-LUMO-Abstände der Naphtho[2,3- <i>g</i>]chinoxaline	100
5.6	TFT-Eigenschaften der Naphtho[2,3- <i>g</i>]chinoxaline	105
5.6.1	Kristallstruktur von 2,3-Diphenylnaphtho[2,3- <i>g</i>]chinoxalin (41c)	107
5.7	Stabilitätsuntersuchungen an den Naphtho[2,3- <i>g</i>]chinoxalinen	110
5.7.1	NMR-Untersuchungen an der nicht-entgasten Lösung	113
5.7.2	NMR-Untersuchungen an der entgasten Lösung	117
5.8	Fazit	120
6	Die Pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazine	122
6.1	Synthese der Pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazine (44)	122
6.2	Die Orbitalenergien und HOMO/LUMO-Abstände der Pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazine	125
6.2.1	Vergleich der Orbitalenergien	128
6.3	Stabilitätsuntersuchungen an den Pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazinen	129
6.4	Fazit	134
7	Fluorierte Pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazine	136
7.1	Retrosynthetische Betrachtung der fluorierten Pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazine	136
7.2	Synthese der fluorierten Pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazine	139
7.3	HOMO/LUMO-Energien von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino [2,3- <i>b</i>]-phenazin (100c)	146
7.4	Transistoreigenschaften von 100c	147
7.4.1	Kristallstruktur von 100c	148
7.5	Kompatibilität von 100c mit ZnO-Nanopartikeln	150
7.6	Fazit	151
8	Infiltrationsversuche an ZnO-Nanopartikel-Transistoren	153
9	Zusammenfassung und Ausblick	158
10	Experimenteller Teil	164

10.1	Chemikalien und Lösungsmittel	164
10.2	Analytische Charakterisierungsmethoden	164
10.3	Berechnung der C-, H-, O-, und P-Gehalte aus den Ergebnissen der Elementaranalyse	166
10.4	Herstellung der methanolischen ZnO-Nanopartikel-Dispersion	167
10.5	Herstellung der wässrigen ZnO-Nanopartikel-Dispersion durch Dialyse	167
10.6	Synthese von 1,4-Anthrachinon (59) ^[126]	168
10.7	Synthese von 2,3-Dibrom-1,4-anthrachinon (60) ^[127]	168
10.8	Synthese von 2,3-Diphthalimid-1,4-anthrachinon (62) ^{[152],[125]}	169
10.9	Synthese von Anthrachinon-2-urethan (64) ^[128]	170
10.10	Synthese von 3-Nitroanthrachinon-2-urethan (65) ^[128]	170
10.11	Synthese von 2-Amino-3-nitroanthrachinon (66) ^[128]	171
10.12	Synthese von 2,3-Diaminoanthrachinon (67) ^[128]	171
10.13	Synthese von 2,3-Diaminoanthracen (39)	172
10.14	Synthese von 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (41a)	173
10.15	Synthese der Naphtho[2,3-g]chinoxaline durch Säurekatalyse	173
10.15.1	2,3-Bis(brommethyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (41b)	174
10.15.2	2,3-Diphenylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (41c)	174
10.15.3	2,3-Bis(4-fluorphenyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (41d)	175
10.15.4	2,3-Bis(4-bromphenyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (41e)	175
10.15.5	2,3-Bis(4-methoxyphenyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (41f)	176
10.15.6	Dibenzo[a,c]naphtho[2,3-i]phenazin (69)	176
10.15.7	2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (77)	177
10.16	Synthese von 1,4-Diphenyl-diglyoxal (71)	178
10.17	Synthese von Dimer 68a	179
10.18	Synthese von 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (74)	179
10.19	Synthese von 2,2'-(1,4-diphenylen)bis(1-phenylethan-1,2-dion) (75)	180
10.20	Synthese von Dimer 68b	181
10.21	Synthese von 4-Brom-4'-phenylbenzil (81)	181

10.22	Synthese von 4-p-Vinylphenyl-4'-phenylbezil (83)	182
10.23	Synthese von Monomer 76	183
10.24	Synthese von 1,2-Bis(4 [3'-diethoxyphosphoryl]propoxyphenyl)-ethan-1,2-dion (88)	184
10.25	Synthese von 2,3-Bis(4 [3'-diethoxyphosphinyl]propoxyphenyl)-naphtho[2,3-g]chinoxalin (89)	185
10.26	Synthese von 2,3-Bis(4 [3'-dihydroxyphosphinyl]propoxyphenyl)-naphtho[2,3-g]chinoxalin (78)	186
10.27	Funktionalisierung der ZnO-Partikel mit der Phosphonsäure 78	187
10.28	Synthese von 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalin-6,11-dion (56b)	187
10.29	Synthese von 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (95) ^[144]	188
10.30	4,4'-Bis(trifluormethyl)benzil (92) ^[144]	188
10.31	Synthese von 2,3-Dimethylpyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazin (44a)	189
10.32	Synthese der Pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazine 44b-e in Methanol	189
10.32.1	2,3-Bis(brommethyl)pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazin (44b)	190
10.32.2	2,3-Diphenylpyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazin (44c)	190
10.32.3	2,3-Bis(4-fluorphenyl)pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazin (44d)	191
10.32.4	2,3-Bis(4-(trifluormethyl)phenyl)pyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazin (44f)	191
10.32.5	Dibenzo[<i>a,c</i>]chinoxalino[2,3- <i>i</i>]phenazin (45)	192
10.33	Synthese von Octafluorphenazin (106)	192
10.34	Synthese von 1,2-Diphenyl-1,2-ditosyloxyethan ^[153]	193
10.35	Synthese von 1,2-Diphenylethan-1,2-diazid ^[153]	194
10.36	Synthese von 1,2-Diphenylethan-1,2-diamin ^[153]	195
10.37	Synthese von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-1,2,3,4-tetrahydropyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazin (105a)	195
10.38	Synthese von 6,8,9,10,11,13-Hexafluor-1,2,3,4,4a,5,14,14a-octahydrochinoxalino[2,3- <i>b</i>]phenazin (105b)	196
10.39	Synthese von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazin (105c)	197

10.40	Synthese von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3- <i>b</i>]phenazin (100c)	198
10.41	10,12,13,14,15,17-Hexafluordibenzo[<i>a,c</i>]chinoxalino[2,3- <i>i</i>]phenazin (119)	199
11	Anhang	200
12	Literaturverzeichnis	210

Abkürzungsverzeichnis

a	räumliche Abnahme der elektronischen Wellenfunktion
Å	Ångström
abs.	absolutiert
AcOH	Essigsäure
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Äq	Äquivalente
ARUPS	<i>angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy</i>
ATR-IR	<i>attenuated total reflection</i>
BCB	Benzocyclobuten
Bu	Butylsubstituent
BuLi	Butyllithium
C	Kapazität
C _i	Flächenkapazität
CV	Cyclovoltammetrie
D	Drain
δ	chemische Verschiebung in ppm
d	Dublett, Partikeldurchmesser
DA	Diels-Alder
dba	Dibenzylidenaceton
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DC	Dünnschichtchromatogramm
dest.	destilliert
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	<i>density of states</i>
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphano)-ethan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan
E _a	Elektronenaffinität

E_F	Fermi-Energie
$E_{\text{onset,ox}}$	Onset-Potenzial der Oxidationswelle
$E_{\text{onset,red}}$	Onset-Potenzial der Reduktionswelle
ΔE	Energiedifferenz
$\Delta E_{\text{Lücke,CV}}$	HOMO/LUMO-Abstand bestimmt mit der Cyclovoltammetrie
$\Delta E_{\text{Lücke,opt}}$	optische Bandlücke bestimmt mit der UV-VIS-Spektroskopie
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
Hex	Hexylsubstituent
HH	Kopf-Kopf-Verknüpfung
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
HT	Kopf-Schwanz-Verknüpfung
I_{SD}	Source-Drain-Strom
$I_{\text{an}}/I_{\text{aus}}$	An/Aus-Verhältnis
IR	Infrarot
I_p	Ionisationspotenzial
k_B	Boltzmann-Konstante
konz.	konzentriert
L	Kanallänge
l	Partikellänge
LB	Leitungsband
$\lambda_{\text{max,onset}}$	Onset-Wellenlänge des langwelligsten Absorptionsmaximums
LDA	Lithiumdiisopropylamin
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	molar
m	Multiplett
m_e	Elektronenmasse
m_{eff}	effektive Masse
Me	Methylsubstituent
MeOH	Methanol
M_{Phos}	Molmasse des Phosphonatrestes

M_{Partikel}	Masse eines ZnO-Partikels
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
N_A	Avogadrokonstante
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
N_{Phos}	Anzahl der Phosphonatgruppen
N_{Partikel}	Anzahl der Partikel
OFET	<i>organic field-effect transistor</i>
OLED	<i>organic light emitting diode</i>
OPV	<i>organic photovoltaic</i>
<i>p</i>	para
Ph	Phenylsubstituent
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
Q	Ladung
R	Abstand
<i>r</i>	Partikelradius
REM	Rasterelektronenmikroskop
ρ	Dichte
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
S	Source
s	Singulett / Sekunde
SDS	Natriumdodecylsulfat
T	Temperatur
TT	Schwanz-Schwanz-Verknüpfung
t	Triplett
<i>t/tert.</i>	tertiär
TFT	Dünnschichttransistor
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
U_{An}	Anschaltspannung

U_D	Source-Drain-Spannung
U_G	Gate-Spannung
U_{th}	Schwellspannung
UV	ultraviolett
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
W	Kanalbreite
W_{Acetat}	Gewicht der Acetat-Gruppen in der Probe
W_{Gesamt}	Gesamtgewicht der Probe
W_{Phos}	Gewicht der Phosphonat-Gruppen in der Probe
$W_{ZnO-Probe}$	Gewicht des Zinkoxids in der Probe
V	Volumen
VB	Valenzband
ν_0	Phononenfrequenz
VIS	<i>visible</i>

1 Einleitung

Gedruckte elektronische Bauteile, wie Displays, Photovoltaikzellen und Sensoren, werden bereits heute als eine der wichtigsten Zukunftstechnologien gehandelt. Diese Technologie ermöglicht die kostengünstige Herstellung elektronischer Bauteile auf dünnen, flexiblen und/oder dehnbaren Substraten, wie Papier, Textilien und Polymerfolien^[1] und erschließt somit neue Anwendungen und Einsatzbereiche für elektronische Bauteile. Dies zeigt beispielsweise eine Studie von IDTechEx^[2] aus dem Jahr 2011. Sie prognostiziert für organische und gedruckte Elektronik einen Marktzuwachs von 2,2 Milliarden US-Dollar (2011) auf ca. 44,2 Milliarden US-Dollar für das Jahr 2021^[2].

Ermöglicht wurde die gedruckte Elektronik durch die Entwicklung neuer funktionaler Materialien, deren Eigenschaften derart beeinflusst werden können, dass sie als Drucktinten oder Pasten zu funktionsfähigen Bauelementen verarbeitet werden können^[2b]. Diese können sowohl aus anorganischen als auch aus organischen Materialien bestehen. Maßgeblich hat zu ihrer Entwicklung allerdings die Erforschung organischer Halbleiter beigetragen, die 1976 von Alan McDiarmid, Hideki Shirakawa und Alan J. Heeger in Form von leitfähigen Polymeren entdeckt wurden^[3]. In ihren Arbeiten konnten sie zeigen, dass es möglich ist, leitfähige Polymere herzustellen und ihre Eigenschaften durch Dotierung vom Isolator bis zum Leiter zu verändern^[4]. Im Jahre 2000 wurden sie für diese bahnbrechenden Arbeiten mit dem Chemie-Nobelpreis geehrt^[5].

Heutzutage finden organische Halbleiter, die neben leitfähigen Polymeren auch kleine Moleküle wie Pentacen umfassen, Anwendung in elektronischen Bauteilen wie organischen lichtemittierenden Dioden (OLED), organischen Photovoltaikzellen (OPV) und organischen Feldeffekttransistoren (OFET). Vor allem der Feldeffekttransistor, der im Jahr 1947 von John Bardeen, Walter Brattain und William Shockley erfunden wurde^[6] und für den sie 1956 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden^[7], ist für den Bereich der elektronischen Schaltungen von großer Bedeutung. Da er als spannungsgesteuerter Schalter in einer Vielzahl elektrischer Schaltungen und Bauteile enthalten ist, ist der Feldeffekttransistor aus der heutigen Elektronik nicht mehr wegzudenken.

Um auf dieser Basis elektronische Bauteile über einen Druckprozess herstellen zu können, ist es essentiell, dass die darin verwendeten Halbleiter durch einen geeigneten lösungsmittel-

basierten Prozess verarbeitet werden können. Dies stellt große Herausforderungen an die halbleitenden Materialien, da viele Materialien, die in Feldeffekttransistoren eingesetzt werden, nicht oder nur schwer löslich sind. Deshalb beschäftigt sich diese Dissertation mit der Entwicklung und Herstellung anorganisch-organischer Halbleitersysteme, die in Feldeffekttransistoren als halbleitende Schicht Anwendung finden können. Als anorganische Komponente werden hier Zinkoxid-Nanopartikel verwendet, die z. B. bereits dafür bekannt sind, dass sie als Dispersion verarbeitet werden können und funktionsfähige Transistoren liefern^[8]. Als organische Komponente kommen vor allem Heteroacene in Betracht, da sie sich in OFETs als besonders leistungsfähig erwiesen haben^[9]. Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich deshalb mit der Synthese und Charakterisierung von Stickstoffheteroacenen, weil sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Materialien auf das gewünschte System abstimmen lassen.

Im ersten Teil dieser Dissertation wird zunächst der Stand der Forschung analysiert und darauf aufbauend die Aufgabenstellung herausgearbeitet. Danach folgt die Entwicklung von für die Transistoranwendung geeigneten ZnO-Nanopartikel-Dispersionen und deren Charakterisierung. Anschließend folgen als Kern dieser Dissertation die Konzeption und Erprobung geeigneter Synthesestrategien zur Darstellung von Stickstoffheterotetracenen und -pentacenen und deren Herstellung, Charakterisierung und Anpassung im Hinblick auf deren Transistoranwendung. Ein Ausblick und eine Zusammenfassung schließen diese Dissertation ab.

2 Stand der Forschung

2.1 Ladungstransport durch den Festkörper

Für die Funktion von Feldeffekttransistoren spielt der Ladungstransport durch die halbleitende Schicht eine entscheidende Rolle, weshalb ein fundamentales Verständnis darüber von großer Bedeutung ist. Es gibt bereits verschiedene Modellvorstellungen, die, abhängig von der Art des verwendeten Materials, die Bewegung von Ladungsträgern durch den Festkörper beschreiben. Diese werden im Folgenden erläutert.

2.1.1 Das Bändermodell

Mit Hilfe des Bändermodells wird der Ladungstransport in Festkörpern beschrieben, die eine hohe Strukturperfektion besitzen. Das Modell geht davon aus, dass zunächst durch die Wechselwirkung von zwei Atomorbitalen diese in ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital aufgespalten werden. Treten weitere Atomorbitale mit diesen in Wechselwirkung, erfolgt eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus. Wenn alle Atome eines Kristalls in Wechselwirkung getreten sind, ist die Aufspaltung der einst diskreten Energieniveaus der Atomorbitale so weit fortgeschritten, dass sie zu Energiebändern überlagert sind. Auf diese Weise entstehen das Valenz- (Band mit besetzten Energiezuständen) und das Leitungsband (Band mit unbesetzten Energiezuständen, siehe Abbildung 2.1)^[10]. Die obere Valenzbandkante entspricht dem HOMO (highest occupied molecular orbital) und die untere Leitungsbandkante dem LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) bei einem Molekül^[11].

Die relative energetische Lage dieser Bänder bestimmt nun, ob es sich bei einem Festkörper um einen Leiter, Halbleiter oder Isolator handelt. Als Maß dafür wird die Größe des Energieabstandes zwischen Valenzband- und Leitungsbandkante herangezogen. Überlappen Valenz- und Leitungsband, können sich die Ladungsträger frei im Leitungsband bewegen, sodass es sich bei dem betreffenden Material um einen Leiter handelt. Ist die Bandlücke größer als 4 eV, können die Ladungsträger die Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband nicht mehr durch thermische Energiezufuhr überwinden, das Material ist ein Isolator. Ist die

Bandlücke kleiner als 4 eV, dann kann die Bandlücke durch thermische Anregung überwunden werden. Den Ladungsträgern, die so ins Leitungsband gelangt sind, stehen dann eine Vielzahl unbesetzter Energiezustände zur Verfügung, durch die sie sich durch den Festkörper bewegen können^[12]. Das Material besitzt halbleitende Eigenschaften. Ein Beispiel für solch ein Material ist Zinkoxid, das eine Bandlücke von 3,4 eV besitzt^[13].

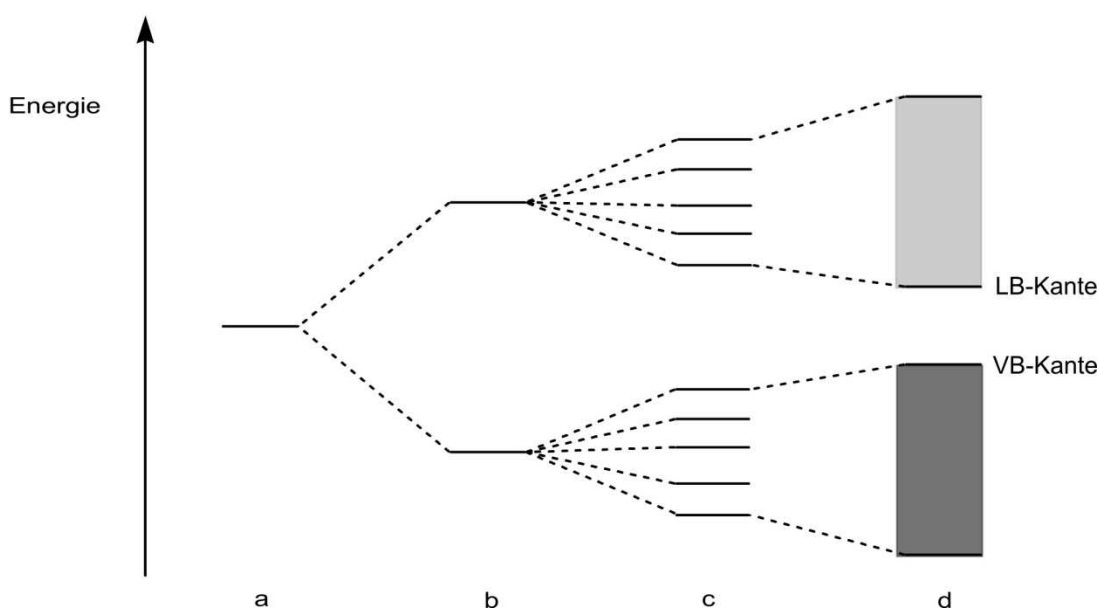


Abbildung 2.1: Entstehung von Valenz- und Leitungsband nach dem Bändermodell. Dargestellt sind die Orbitalenergien eines Atoms a), eines Moleküls b), eines großen Moleküls c) und eines Festkörpers d). Durch Überlagerung von zwei Atomorbitalen a) entstehen zuerst ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital b). Bei Überlagerung von vielen Atomorbitalen zu den Molekülorbitalen kommt es zu einer weiteren Aufspaltung c), die in der Ausbildung von Energiebändern d) gipfelt (Festkörper)^[14].

Diese Beschreibung des Ladungstransportes in Festkörpern trifft vor allem auf hochreine anorganische Halbleiter wie Silicium und Germanium zu, kann aber auch auf hochreine Einkristalle organischer Halbleiter, wie z. B. Naphthalin, Rubren und Pentacen bei tiefen Temperaturen übertragen werden^[15].

Da Transistoren, basierend auf organischen Halbleitern, meist bei deutlich höheren Temperaturen (Raumtemperatur) betrieben werden, gelangt die Beschreibung des Ladungstransportes durch das Bändermodell hier an eine Grenze. Außerdem weist die aus organischen Halbleitern bestehende halbleitende Schicht meist nicht die Strukturperfektion von einkristallinen Materialien auf. Aus diesen Gründen muss der Ladungstransport in diesen Systemen auf andere Weise beschrieben werden. Dieses wird im Folgenden näher erläutert.

2.1.2 Der Hopping-Mechanismus

Moleküle, die als organische Halbleiter Verwendung finden, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein System aus konjugierten Doppelbindungen besitzen^[16]. Die zu diesem konjugierten π -Elektronensystem beitragenden π -Orbitale bilden, wie unter 2.1.1 beschrieben, Molekülorbitale aus, deren höchst besetztes Molekülorbital (HOMO) von dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) durch eine Energielücke getrennt ist, die nur wenige eV beträgt. Da jedoch in einem Molekülkristall zwischen den Molekülen nur noch die schwachen Van-der-Waals-Kräfte vorliegen, weisen organische Halbleiter nicht mehr die Strukturperfektion von anorganischen Halbleitern auf, bei denen die Atome kovalent und damit deutlich stärker aneinander gebunden sind^[17]. Dadurch kommt es bei organischen Halbleitern meist auch nicht mehr zur Ausbildung von Energiebändern^[11]. Nur im Fall von hochreinen Einkristallen halbleitender Moleküle, die eine hohe Translationssymmetrie aufweisen, kann es zur Ausbildung schmaler Energiebänder (ca. 0,1 - 0,5 eV)^[16] kommen. Beispielsweise konnte für Rubren, bei dem die höchste Ladungsträgermobilität für positive Ladungsträger in organischen Halbleitern bestimmt werden konnte, mit Hilfe von ARUPS-Messungen (angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy) eine Bandverbreiterung von 0,4 eV für das HOMO nachgewiesen werden^[18]. Somit tritt der Ladungstransport analog dem Bändermodell nur in hochreinen, hochgeordneten Einkristallen organischer Halbleiter und bei niedrigen Temperaturen auf. Der Ladungstransport in organischen Halbleitern mit geringer Ordnung der Moleküle im Festkörper und bei höheren Temperaturen (>30 K) muss deshalb mit Hilfe des Hüpf(Hopping)-Mechanismus beschrieben werden. Mit zunehmender Temperatur gewinnt hier die Gitterschwingung des Kristalls immer mehr an Bedeutung, was zu einer verstärkten Streuung der Ladungsträger führt, sodass die Elektron-Gitter-Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden kann. Dadurch kommt es nun zu einer verstärkten Lokalisation der Ladungsträger^[19]. Deshalb werden zur Beschreibung des Ladungstransportes in ungeordneten Materialien auch nicht mehr Energiebänder, sondern die lokalisierten HOMO- und LUMO-Energien verwendet.

In dem Hopping-Modell bewegen sich die Ladungsträger zwischen lokalisierten Zuständen durch Sprünge, wobei die Wahrscheinlichkeit für die Bewegung des Ladungsträgers vom Ausgangs- zum Zielzustand von der räumlichen Entfernung der beiden Zustände und deren Energiedifferenz abhängt^[11]. Wie wahrscheinlich der Übergang eines Ladungsträgers zwischen zwei Zuständen ist, kann beispielsweise mit dem Miller-Abraham-Modell^[20]

bestimmt werden. Dieses Modell geht davon aus, dass der Ladungstransport zwischen zwei Zuständen durch einen Tunnelprozess erfolgt, wobei eine mögliche Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Zielzustand durch Phononenabsorption oder -emission ausgeglichen wird^[21]. Bei Phononen handelt es sich um Quasiteilchen, die zur Beschreibung der Gitterschwingung in Festkörpern dienen. Weiterhin wird häufig davon ausgegangen, dass die Verteilung der lokalisierten, energetischen Zustände, die in einem Festkörper für die Bewegung des Ladungsträgers zur Verfügung stehen, gaussförmig ist^[22], wobei eine typische Standardabweichung für die Lage der Energieniveaus 0,1 eV beträgt^[23]. Abbildung 2.2 veranschaulicht den Hopping-Prozess.

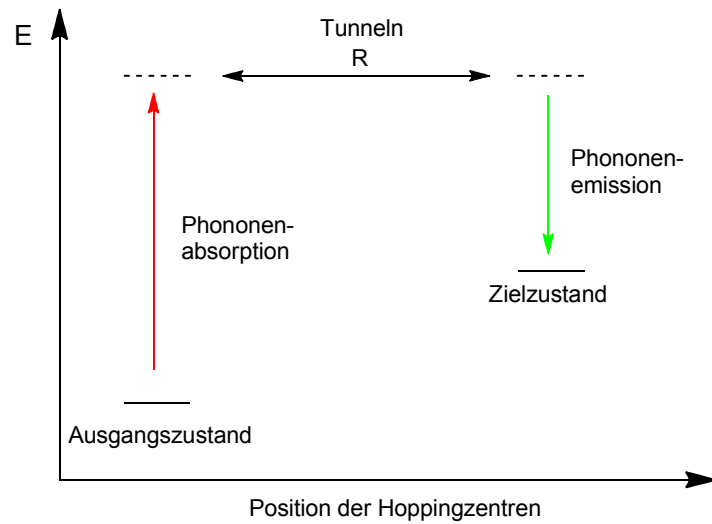


Abbildung 2.2: Veranschaulichung des Hopping-Prozesses in organischen Halbleitern. Liegt der Ausgangszustand energetisch über oder unter dem Zielzustand, muss diese Energiedifferenz durch Aufnahme oder Abgabe eines Phonons ausgeglichen werden. Diese Vorgänge sind von entscheidender Bedeutung, da der Tunnelprozess selbst nur zwischen energiegleichen Zuständen erfolgen kann^[21].

Die Wahrscheinlichkeit für diesen Hüpf-Prozess kann dann nach dem Miller-Abraham Modell durch folgende Formel berechnet werden:

$$v = \begin{cases} v_0 e^{-2aR \frac{-\Delta E}{k_B T}}, & \Delta E > 0 \\ v_0 e^{-2aR}, & \Delta E < 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

In dieser Gleichung beschreibt v die Tunnelwahrscheinlichkeit, v_0 die Phononenfrequenz des Festkörpers^[24], R den räumlichen Abstand zwischen Ausgangs- und Zielzustand und a die räumliche Abnahme der elektronischen Wellenfunktion. Damit berücksichtigt der vordere Term durch die Parameter a und R , dass die Orbitalüberlappung zwischen den beiden am

Tunnelprozess beteiligten Zuständen abstandsabhängig ist und sich diese Überlappung mit größer werdendem räumlichem Abstand, aufgrund der Abnahme der elektronischen Wellenfunktion, verringert. Somit wird die Wahrscheinlichkeit für den Hüpfprozess entscheidend durch die Größe der räumlichen Distanz zwischen Ausgangs- und Zielzustand beeinflusst. Das bedeutet, dass kurze intermolekulare Abstände und parallel planare Molekülausrichtungen einen besseren Überlapp der π -Orbitale zwischen benachbarten Molekülen ermöglichen und sich somit positiv auf den Ladungstransport auswirken^[11].

Des Weiteren ist der Tunnelprozess nur zwischen Zuständen gleicher Energie möglich. Deshalb muss ein Energieunterschied ΔE zwischen Ausgangs- und Zielzustand durch die Aufnahme, bei Übergang zu einem energetisch höher liegenden Zustand, bzw. durch Abgabe eines Phonons, bei Übergang in einen tiefer liegenden Energiezustand, ausgeglichen werden. Da der Übergang von einem höher liegenden energetischen Zustand in einen energetisch darunterliegenden Zustand für alle Phononenenergien möglich ist, wird die Wahrscheinlichkeit für die Phononenemission gleich eins gesetzt. Dagegen muss bei einem Sprung in einen höher liegenden Energiezustand die Energiedifferenz ΔE durch Phononenabsorption kompensiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess wird durch eine Boltzmannstatistik angenähert, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist^[21].

Aus dieser Betrachtung kann nun geschlussfolgert werden, dass der Hopping-Prozess umso wahrscheinlicher wird, je geringer die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen ist, da diese bei der Bewegung des Ladungsträgers von einem Zustand zum nächsten überwunden werden muss. Das bedeutet, dass für einen guten Transport von Ladungsträgern durch einen organischen Festkörper die Energien der Grenzorbitale möglichst ähnlich sein sollten. Das ist dann der Fall, wenn im Festkörper eine hohe Ordnung der Moleküle vorliegt, also wenn die Schichten eine hohe Kristallinität aufweisen. In amorphen Schichten hingegen ist die Ordnung der Moleküle geringer, was in einer breiteren Verteilung der Grenzorbitale und damit in einer verringerten Hopping-Wahrscheinlichkeit resultiert.

Weiterhin müssen bei der Diskussion des Ladungstransportes auch Zustände berücksichtigt werden, die im Energiebereich zwischen dem HOMO und dem LUMO liegen. Sie wirken als Ladungsträgerfallen und werden durch Defekte in der halbleitenden Schicht hervorgerufen^[25]. Dabei kann es sich bei den Defekten um intrinsische, wie z. B. dem Verschieben, Kippen, Verdrehen oder Schwingen der Moleküle im Festkörper, oder extrinsische Defekte, wie z. B. Verunreinigungen, handeln^[11]. Bei der Betrachtung der Auswirkungen solcher Ladungsträger-

fallen auf den Ladungstransport wird zwischen flachen und tiefen Fallen unterschieden. Flache Fallen sind Zustände, deren Energie in der Größenordnung von einigen $k_B T$ unter bzw. über der Energie der Grenzorbitale liegt. Dagegen handelt es sich bei tiefen Ladungsträgerfallen um Zustände, deren Energie deutlich weiter von der Energie der Grenzorbitale entfernt ist. Li et al.^[25] konnten zeigen, dass es für Ladungsträger leicht ist, sich von einem flachen Fallenzustand wieder zu befreien.

Das bedeutet bildlich gesprochen, dass flache Ladungsträgerfallen dazu führen, dass sich die Ladungsträger nur kurz in den Fallen befinden und sich somit auf einem verschlungenen Pfad durch den Festkörper bewegen. Als Konsequenz daraus folgt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit und damit die Mobilität μ , die eine wichtige Kenngröße organischer Halbleiter ist, abnimmt. Besetzt ein Ladungsträger hingegen einen tiefen Fallenzustand, dann ist die thermische Aktivierung deutlich schwieriger. Der Ladungsträger besetzt deshalb diesen Zustand eine längere Zeit, was dazu führt, dass ein Ladungsträger gleicher Art an diesem besetzten Zustand gestreut wird. Das bedeutet, dass diese Art von Fallenzuständen hauptsächlich die Zahl der beweglichen Ladungsträger in einem Material beeinflusst und die Mobilität der Ladungsträger nur geringfügig beeinträchtigt. Dieser negative Einfluss von Ladungsträgerfallen auf den Ladungstransport zeigt, warum es so wichtig ist, solche Fallen zu vermeiden. Da vor allem auch Verunreinigungen im Halbleiter zu solchen Effekten führen können, ist eine hohe Reinheit dieser Materialien von >99,9% sehr wichtig.

Neben der Reinheit des verwendeten Materials spielt auch die Anzahl der Korngrenzen in der halbleitenden Schicht eine wichtige Rolle für den Ladungstransport, da diese ebenfalls Ladungsträgerfallen darstellen^[26].

In organischen Halbleitern kann der Ladungstransport sowohl durch die Bewegung von Elektronen als auch durch den Transport von positiven Ladungsträgern, den sogenannten Löchern, erfolgen. Deshalb werden sie, je nachdem welchen Ladungsträger sie bevorzugt transportieren, in p- (Transport von Löchern) und n-Halbleiter (Transport von Elektronen) eingeteilt. In einem p-Halbleiter wandern Löcher in den HOMOs der Moleküle, wohingegen in n-Halbleitern die Elektronen von LUMO zu LUMO hüpfen. Obwohl organische Halbleiter prinzipiell dazu in der Lage sein sollten, gleichermaßen Elektronen und Löcher zu transportieren, zeigen die meisten Materialien nur Lochtransporteigenschaften, organische n-Halbleiter sind rar. Grund dafür sind ebenfalls Ladungsträgerfallen: Obwohl die Transferraten für Elektronen und Löcher zwischen benachbarten Molekülen in einem Material gleich sein sollten, besitzen die Ladungsträger eine unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber

Fallenzuständen, die durch Defekte oder Verunreinigungen hervorgerufen werden. Dies liegt in den unterschiedlichen Energien der HOMOs und der LUMOs begründet. In den klassischen organischen Halbleitern liegen die Energieniveaus der HOMOs zwischen -5 eV und -6 eV, wohingegen die LUMO-Energien zwischen -2 eV und -3 eV variieren. Da die leeren Orbitale von Ladungsträgerfallen meist unter -3 eV liegen und gefüllte Orbitale von Fallen bei -5 eV deutlich seltener vorkommen, sind Elektronen deutlich anfälliger für Ladungsträgerfallen^[27].

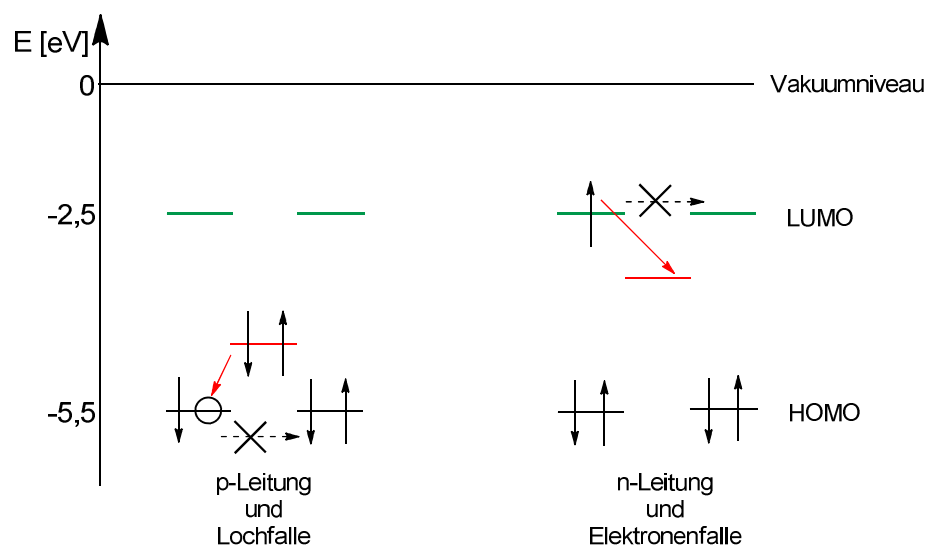


Abbildung 2.3: Darstellung von Ladungsträgerfallen in einem organischen Halbleiter. Die Fallenzustände befinden sich in der Energielücke zwischen den HOMO- und LUMO-Zuständen. Links: Die Ladungsträgerfallen für Löcher bestehen in einem besetzten Zustand, der dazu führt, dass das Loch und das Elektron aus der Falle rekombinieren können und damit der positive Ladungsträger abgefangen wird. Rechts: Durch die Ladungsträgerfalle für Elektronen können die Elektronen aus den LUMO-Zuständen in einen energetisch tiefer liegenden Zustand gelangen. Die Elektronen können nur dann weiter transportiert werden, wenn sie mit ausreichend thermischer Energie wieder in einen LUMO-Zustand angeregt werden können^[27].

Deshalb ist eine wichtige Aufgabe, bei der Transistorherstellung Ladungsträgerfallen für Elektronen zu vermeiden. Weiterhin kann auch daraus abgeleitet werden, dass es nötig ist, die LUMO-Energie organischer Halbleiter deutlich unter -3 eV zu reduzieren, um den Transport von Elektronen zu bevorzugen und das Abfangen von Elektronen durch Fallen mit Energien unter -3 eV zu vermeiden^[28]. Daraus ergibt sich eine Leitlinie zum Design der HOMO und LUMO-Energien zur Herstellung unter Umgebungsbedingungen chemisch stabiler n- und p-Halbleiter. Um stabile n-Halbleiter zu erhalten, muss deren LUMO-Energie unter -4 eV liegen^[29], zur Herstellung stabiler p-Halbleitern werden HOMO-Energien von unter -5 eV benötigt (siehe Abbildung 2.4)^[30]. Somit spielt die Einstellung der LUMO-Energie bei der

Generierung von organischen n-Halbleitern eine wichtige Rolle und ist unter anderem deshalb in dieser Dissertation von zentraler Bedeutung.

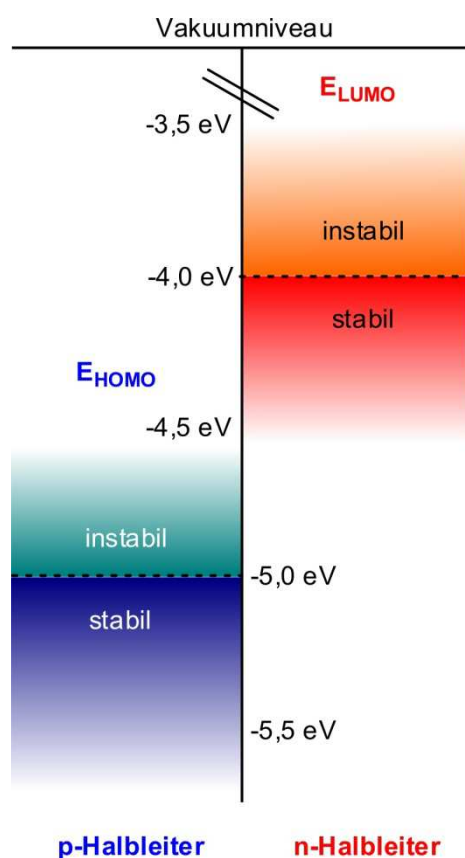


Abbildung 2.4: Kriterien für in OFETs unter Umgebungsbedingungen stabil arbeitende n- bzw. p-Halbleiter^[30b].

Neben diesen materialspezifischen Eigenschaften spielen aber auch der Aufbau des Transistors, die Wahl der verwendeten Elektroden-Materialien und Dielektrika sowie die Herstellung der Halbleiterschicht eine entscheidende Rolle für die Funktion eines Transistors. Deshalb wird in dem folgenden Kapitel näher darauf eingegangen.

2.2 Der Dünnschichttransistor

Der Dünnschichttransistor (TFT, engl. *thin film transistor*) ist eines der zentralen Bauelemente im Bereich der Elektronik, vor allem im Hinblick auf Displayanwendungen. Dort wird er zum Schalten der Pixel verwendet. Aktuell besteht ein großes Interesse darin, Dünnschichttransistoren

auf flexiblen Substraten aufzubauen, da dies die nächste Elektronikgeneration, wie beispielsweise flexible Displays und in Kleidung integrierbare Elektronik, möglich machen würde^[31].

Ein TFT besteht aus drei Elektroden, der Source-, der Drain- und der Gate-Elektrode. Dabei stehen die Source- und die Drain-Elektrode direkt mit der halbleitenden Schicht in Kontakt. Dagegen ist die Gate-Elektrode von den anderen beiden Elektroden und der Halbleiterschicht durch eine Isolatorschicht getrennt. Abhängig von der relativen Lage der Gate-Elektrode zu den beiden anderen Elektroden werden die Bauteile in bottom-gate und top-gate eingeteilt.

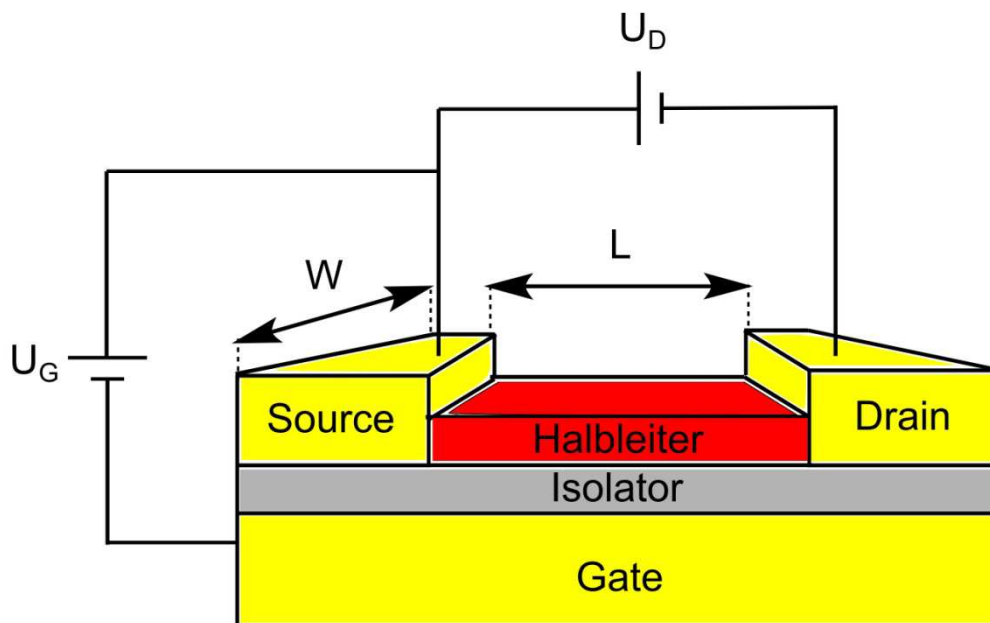


Abbildung 2.5: Typischer Aufbau eines bottom-gate Transistors. Bei W handelt es sich um die Kanalbreite und bei L um die Kanallänge des Transistors.

Als Elektrodenmaterialien kommen sowohl Metalle, wie Gold oder Calcium, als auch Metalloxide, wie Indium-Zinn-Oxid (ITO), in Frage. Die Elektrodenmaterialien sollten so ausgewählt werden, dass deren Austrittsarbeit zu den ladungstransportierenden Energieniveaus der Halbleiter passen, um Injektionsbarrieren so klein wie möglich zu halten. Dies ist vor allem dann von zentraler Bedeutung, wenn organische Halbleiter in TFTs eingesetzt werden. Abbildung 2.6 verdeutlicht die Problematik am Beispiel des Systems Gold und Pentacen (1). Da die Austrittsarbeit der Gold-Elektrode der HOMO-Energie von Pentacen (1) recht ähnlich ist, können die Ladungsträger gut zwischen den beiden ausgetauscht werden (p-Leitung). Die LUMO-Energie von Pentacen (1) ist allerdings energetisch deutlich weiter von der Austrittsarbeit von Gold entfernt. Diese Energiebarriere muss überwunden werden, wenn

der Ladungstransport in den LUMO-Niveaus erfolgen soll (n-Leitung). Jedoch ist diese Barriere in dem betrachteten Fall zu groß, weshalb Pentacen (1) als klassischer p-Halbleiter gilt.

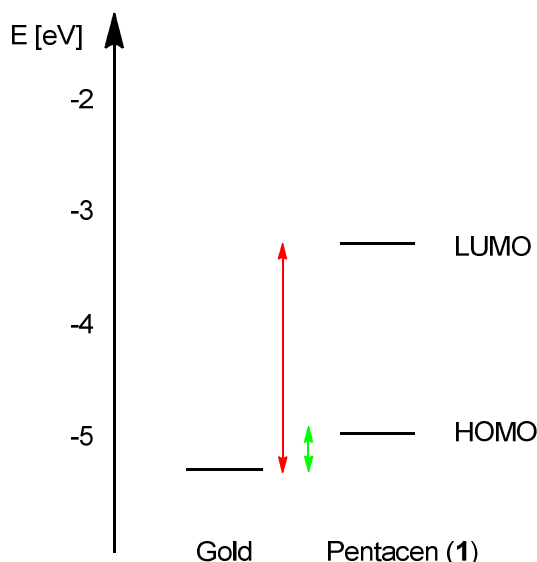


Abbildung 2.6: Injektionsbarrieren zwischen Gold und Pentacen (1). Der Energieabstand zwischen dem LUMO von Pentacen (1) und der Austrittsarbeit von Gold (roter Pfeil) ist deutlich größer als der zwischen dem HOMO und der Austrittsarbeit (grüner Pfeil). Da diese Energiedifferenz überwunden werden muss, ist es schwierig, mit einer Goldelektrode Elektronen in das LUMO von Pentacen (1) zu injizieren.

Neben organischen Halbleitern können in Dünnschichttransistoren auch anorganische Halbleiter, wie ZnO, eingesetzt werden. Für die Isolatorschicht können oxidische Dielektrika, wie SiO₂, oder isolierende Polymere, wie PMMA oder Polystyrol, zum Einsatz kommen^[32]. Beispielsweise soll das verwendete Dielektrikum eine hohe Durchschlagsfestigkeit und einen geringen Leckstrom aufweisen^[33]. Die Wahl des richtigen Dielektrikums spielt auch beim Aufbau eines TFTs eine entscheidende Rolle, vor allem dann, wenn es als Untergrund für die Halbleiterschicht dient (z. B. in der bottom-gate-Struktur). In diesem Fall beeinflusst es das Aufwachsen sowohl der organischen als auch der anorganischen Halbleiter. Damit trägt der Isolator zur Qualität der Halbleiterschicht bei, die wiederum den Ladungstransport beeinträchtigt. Weiterhin hat sich bei organischen Halbleitern gezeigt, dass bestimmte funktionelle Gruppen des Dielektrikums als Ladungsträgerfallen wirken können. So zeigte sich, dass beispielsweise OH-Gruppen, die sich an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator befinden, in organischen n-Halbleitern als Ladungsträgerfallen auftreten und dadurch

den Ladungstransport behindern^[34]. Deshalb sollten im Hinblick auf organische Halbleiter Dielektrika verwendet werden, die keine solchen Gruppen aufweisen.

Das Arbeitsprinzip des Dünnschichttransistors besteht in der Modulation des Stromes I_{SD} , der zwischen der Source- und der Drain-Elektrode fließt, wobei die angelegte Spannung zwischen Source- und Gate-Elektrode U_G diesen Stromfluss regelt^[8]. Liegt nur eine Spannung zwischen der Source- und der Drain-Elektrode U_D an, so kommt es somit nicht zu einem Stromfluss zwischen den beiden Elektroden, da sich noch keine freien Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator befinden. Dieser Zustand wird als Aus-Zustand des Transistors bezeichnet. Wird allerdings zusätzlich eine Spannung zwischen Source und Gate-Elektrode U_G angelegt, so reichern sich Ladungsträger an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche an und es fließt ein Strom zwischen der Source- und der Drain-Elektrode, der Transistor ist im An-Zustand. Bildlich gesprochen arbeitet also ein TFT ähnlich einem Kondensator. Sobald eine Spannung am Gate anliegt, wird eine Ladung mit entgegengesetztem Vorzeichen zu der angelegten Spannung an beiden Seiten des Isolators induziert, die an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche den leitfähigen Kanal bildet. Damit ist die Leitfähigkeit nicht nur proportional zur Ladung, sondern auch zu U_G ^[11].

Zentrale Kenngrößen eines TFTs sind die Schwellspannung U_{th} , das Verhältnis des maximalen und minimalen Source-Drain-Stroms (I_{An}/I_{Aus}) sowie die Ladungsträgermobilität μ . Bei der Schwellspannung handelt es sich um diejenige Gate-Spannung, bei der sich der leitfähige Kanal ausbildet und ein Stromfluss zwischen Source- und Drain-Elektrode registriert werden kann. Damit ist sie auch ein Maß für die im Material vorhandenen Ladungsträgerfallen, denn erst wenn diese aufgefüllt sind, kann es zu einem Stromfluss zwischen Source und Drain kommen^[35].

Weiterhin ist für elektrische Schaltungen ein möglichst großes Verhältnis von I_{An} zu I_{Aus} von großer Bedeutung, da nur auf diese Weise ein genaues Unterscheiden zwischen den beiden Zuständen „an“ und „aus“, möglich ist. Vor allem in Hinblick auf technische Anwendungen ist dies entscheidend, da „an“ und „aus“ als 0 und 1 im Binärsystem genutzt werden kann. Um diese Anforderung zu erfüllen, muss also der im TFT verwendete Halbleiter ein guter Isolator sein, wenn keine Spannung am Gate anliegt, und sehr gute Ladungstransporteigenschaften besitzen, wenn U_G angeschaltet wird.

Des Weiteren ist die Mobilität μ der Ladungsträger eine wichtige Größe, da sie angibt, wie effizient der Ladungstransport durch ein Material erfolgt. Die Mobilität beschreibt nämlich den Zusammenhang zwischen der Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger und dem an-

gelegten elektrischen Feld. Somit beeinflusst diese Größe direkt den maximalen Source-Drain-Strom und die Schaltfrequenz eines Bauteils^[8]. Die Ladungsträgermobilität kann aus der Ausgangskennlinie eines Transistors bestimmt werden (siehe Abbildung 2.7). In der Ausgangskennlinie wird der Source-Drain-Strom I_{SD} gegen die Source-Drain-Spannung U_D aufgetragen. Dabei fallen zwei unterschiedliche Bereiche in der Ausgangskennlinie auf. Bei niedrigen U_D folgt der Strom I_{SD} dem Ohmschen Gesetz und ist proportional zu U_D und U_G . Wird nun U_D weiter erhöht, reduziert sich der Spannungsabfall an der Drain-Elektrode, bis er an einem bestimmten Punkt gleich Null ist. Dieser Punkt, der als „pinch off“ Punkt bezeichnet wird, ist erreicht, wenn sich U_D an U_G angenähert hat. Dies hat zur Folge, dass der Strom I_{SD} dann unabhängig von U_D ist und somit der Sättigungsbereich erreicht ist^[11].

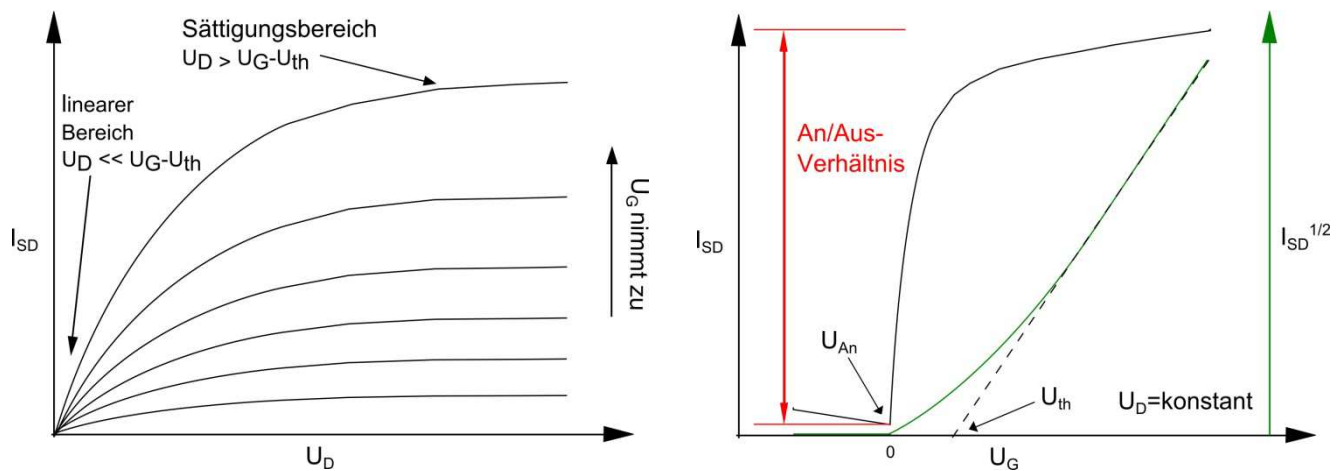


Abbildung 2.7: Links die Ausgangs- und rechts die Transferkennlinie eines Metalloxid-Transistors^[8].

Diese beiden Bereiche können durch folgende Gleichungen^[36] beschrieben werden:

$$I_{SDlin} = \frac{W}{L} \mu C_i \left[(U_G - U_{th}) U_D - \frac{U_{SD}^2}{2} \right] \quad (2.2)$$

$$I_{SDsat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (U_G - U_{th})^2 \quad (2.3)$$

Dabei handelt es sich bei W um die Weite des Kanals und bei L um dessen Länge (vgl. Abbildung 2.5). Weiterhin beschreibt C_i die Flächenkapazität ($C/(W \cdot L)$) der Isolatorschicht. Die Mobilität im linearen Bereich kann direkt aus der Steigung der Transferkennlinie des Transistors, also der Auftragung des Source-Drain-Stromes I_{DS} gegen die Spannung U_G bei konstanter Spannung U_D , über Gleichung 2.4 bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass $U_D \ll (U_G - U_{th})$ ist.

$$\frac{\partial I_{SD}}{\partial U_G} = \frac{W}{L} \mu_{lin} C_i U_D \quad (2.4)$$

Die Ladungsträgermobilität im Sättigungsbereich ($U_D > (U_G - U_{th})$) kann aus der Steigung der Auftragung von $I_D^{1/2}$ gegen U_G bestimmt werden. Allerdings sind diese Gleichungen nur unter der Annahme gültig, dass entlang des Kanals das elektrische Feld viel geringer ist als senkrecht dazu und dass die Ladungsträgermobilität konstant ist^[37].

Neben der linearen Mobilität lassen sich auch noch die Schwellspannung U_{th} und das Verhältnis I_{on}/I_{off} aus der Transferkennlinie eines Transistors bestimmen (siehe Abbildung 2.7). Die Bestimmung von U_{th} kann bei kleinen U_D durch lineare Extrapolation der Transferkennlinie und bei höheren U_D durch lineare Extrapolation der Auftragung von $I_D^{1/2}$ gegen U_G erfolgen. Dadurch kann es aber auch zu Abweichungen beispielsweise durch unterschiedliche Fitting-Parameter kommen, weshalb häufig neben der Schwellspannung U_{th} auch die Anschaltspannung U_{An} betrachtet wird. Bei U_{An} handelt es sich um diejenige Spannung U_G , bei der der Source-Drain-Strom zu steigen beginnt^[38].

Diese Betrachtungen zeigen, dass neben den Materialeigenschaften des verwendeten Halbleiters auch der Aufbau und die Wahl geeigneter Elektroden- und Dielektrika-Materialien entscheidend dazu beitragen, dass ein Transistor die Anforderungen erfüllt. Dabei spielt neben der Vermeidung von Injektionsbarrieren zwischen den Elektroden und dem Halbleiter auch die Herstellung der halbleitenden Schicht, die entscheidend die Qualität der Schicht und damit den Ladungstransport beeinflusst, eine wichtige Rolle. Deshalb wird im Folgenden auf die verschiedenen Möglichkeiten der Verarbeitung der Halbleiter eingegangen.

2.2.1 Herstellung der Halbleiterschicht

Abhängig davon, ob der zu verarbeitende Halbleiter zu einer Drucktinte verarbeitet werden kann oder nicht, müssen Techniken verwendet werden, die die Herstellung einer qualitativ hochwertigen Halbleiterschicht ermöglichen. Prinzipiell werden zwei Arten der Verarbeitung von Halbleitern unterschieden: Die Abscheidung aus der Gasphase und die Verarbeitung aus einer Lösung. Diese sollen im Folgenden weiter erläutert werden.

2.2.1.1 Vakuumbasierte Methoden

Zur Abscheidung von unlöslichen Halbleitern auf dem Substrat werden Prozesse unter Hochvakuum verwendet. Bei sublimierbaren organischen Halbleitern erfolgt dies meist durch thermisches Verdampfen. Dabei wird in einer Vakuumkammer das Material in einem beheizbaren Metallschiffchen vorgelegt und dann unter Hochvakuum erwärmt. Das Material schlägt sich auf dem sich darüber befindenden kühleren Substrat ab. Ein Vorteil dieser Methode ist die gute Kontrolle der Schichtdicke und der Reinheit sowie die Möglichkeit, hochgeordnete Filme zu erzeugen. Allerdings haben bei diesem Verfahren die Prozessparameter einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtqualität und damit auf die Funktionalität der Halbleiterschicht. Dies zeigt sich beispielsweise bei Untersuchungen an aufgedampften Pentacen-Filmen, bei denen verschiedene Substrattemperaturen während des Aufdampfprozesses verwendet wurden: Bei einer Temperatur von -196°C wurde ein amorpher Pentacen-Film erhalten. Dieser zeigt keinen Ladungstransport und verhält sich wie ein Isolator. Entspricht die Substrattemperatur jedoch der Raumtemperatur, kann ein hochgeordneter Pentacen-Film erzeugt werden. Schichten, die unter diesen Bedingungen hergestellt wurden, weisen aufgrund der höheren Ordnung der Moleküle im Festkörper Ladungsträgermobilitäten von $0,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ auf^[39].

Anorganische Halbleiter wie Zinkoxid können durch physikalische Gasphasenabscheidung, wie beispielsweise durch Verfahren wie dem Sputtern oder dem Laserstrahlverdampfen, verarbeitet werden^[40]. Beim Sputtern wird durch einen Ionenstrahl das halbleitende Material in die Gasphase gebracht und kann sich dann auf dem Substrat abscheiden. Dagegen erfolgt die Überführung des Materials in den gasförmigen Zustand beim Laserverdampfen durch Beschuss des Materials mit einem gepulsten Laser.

Nachteilig ist bei diesen Verfahren, dass die verwendete Technik durch den Einsatz von Hochvakuumapparaturen recht teuer und aufwendig ist. Außerdem ist die Größe der einsetzbaren Substrate durch die Apparatur beschränkt. Deshalb wird für großflächige Anwendungen eine Verarbeitung der Materialien durch lösungsbasierte Prozesse angestrebt.

2.2.1.2 Lösungsbasierte Methoden

Die Verarbeitung von Halbleitern durch Druckverfahren rückt immer mehr in den Fokus der Forschung, da diese eine flexibel gestaltbare Abscheidung der Halbleiter und eine

kostengünstigere Verarbeitung möglich macht. Sowohl organische als auch anorganische Halbleiter können aus Lösung verarbeitet werden, wenn sie eine ausreichende Löslichkeit in einem geeigneten Lösungsmittel besitzen. Jedoch erfüllen viele Halbleiter diese Voraussetzung nicht. Um sie dennoch aus Lösung verarbeiten zu können, wird häufig auf lösliche Vorläuferverbindungen zurückgegriffen, die nach dem Drucken der Schicht in einem anschließenden thermischen Nachbehandlungsschritt in den eigentlichen Halbleiter überführt werden^[8].

Zur Verarbeitung der Halbleiter können verschiedene Methoden, wie das Spin-Coating, oder diverse Druckprozesse, wie das Ink-Jet-Drucken, eingesetzt werden^[32].

Bei dem Spin-Coating-Prozess wird das Substrat auf einem drehbaren Probenhalter befestigt und dann eine definierte Menge der Lösung des Halbleiters darauf getropft, während das Substrat gedreht wird. Diese Methode ermöglicht die Herstellung homogener Schichten und eine gute Kontrolle der Schichtdicke^[36].

Im Gegensatz zum Spin-Coating kann mit Hilfe von Druckverfahren wie dem Ink-Jet-Drucken nicht nur das Material großflächig auf dem Substrat aufgebracht werden, sondern es ermöglicht auch, die Materialien strukturiert aufzubringen. Aufgrund seiner hohen Auflösung gegenüber anderen Drucktechniken ist deshalb das Ink-Jet-Drucken eine der vielversprechendsten Verarbeitungsmethoden in der gedruckten Elektronik^[41].

Dass auch bei den aus Lösung hergestellten Halbleiterschichten die Wahl des Verarbeitungsverfahrens entscheidend die Anordnung der Moleküle beeinflusst, konnten Siringhaus et al.^[42] bei ihren Untersuchungen an Poly-3-hexylthiophen (P3HT) zeigen. Spingecoatete Filme dieses Materials wiesen eine lamellare Struktur der Moleküle mit einer π - π -Wechselwirkung senkrecht zum Substrat auf. Daraus resultierten nur geringe Mobilitäten von $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wurde allerdings der Polymerfilm aus Lösung gegossen, waren die Lamellen nicht mehr parallel, sondern senkrecht zum Substrat ausgerichtet, was die Mobilität der Ladungsträger um mehr als eine Größenordnung erhöhte^[42].

Daraus lässt sich schließen, dass nicht nur die Prozessparameter, sondern auch die Wahl einer geeigneten Verarbeitungstechnik entscheidend zur Funktion eines Transistors beitragen. Vor allem in der organischen Halbleiterforschung rückt hier immer mehr die Entwicklung von Prozessen in den Vordergrund, die die optimale Ausrichtung der Moleküle im Halbleiterfilm ermöglichen^[43]. Im Zuge dieser Entwicklung kommt aber auch dem Moleküldesign eine entscheidende Rolle zu. Durch die Einführung geeigneter funktioneller Gruppen können intermolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoff-Brücken-Bindungen, generiert werden,

die die Orientierung der Moleküle im Film unterstützen. In Kombination mit geeigneten Verarbeitungsprozessen können diese Moleküle Halbleiterfilme bilden, die hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aufweisen^[44]. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich deshalb mit der Synthese und den Eigenschaften von organischen Halbleitern.

2.3 Organische Halbleiter für die Transistoranwendung

Organische Feldeffekttransistoren können nicht die Schaltgeschwindigkeiten wie die auf einkristallinem Silizium basierenden anorganischen Transistoren erreichen. Deshalb können sie nicht in Bereichen zum Einsatz kommen, in denen hohe Schaltgeschwindigkeiten benötigt werden. Allerdings haben organische Halbleiter bereits bewiesen, dass sie mit amorphem Silizium, das eine Ladungsträgermobilität zwischen $0,1$ und $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aufweist, konkurrieren können^[45]. Somit haben organische Halbleiter das Potential, in Anwendungen, die auf amorphem Silizium basieren, eingesetzt zu werden. Deshalb müssen sich organische Halbleiter an den Eigenschaften dieses anorganischen Halbleiters messen lassen.

Organische Halbleiter, die im Transistor Anwendung finden, umfassen neben konjugierten Polymeren vor allem kleine Moleküle. Bei den kleinen Molekülen spielen vor allem Acene, also polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, eine wichtige Rolle. Zu dieser Stoffklasse gehört beispielsweise das Pentacen (**1**), bei dem bereits besonders hohe Ladungsträgermobilitäten gemessen werden konnten. Zu den bekanntesten halbleitenden Polymeren gehört Poly(3-hexylthiophen) (**2**) (P3HT). In Abbildung 2.8 sind die Strukturformeln einiger organischer Halbleiter aufgeführt.

Heutzutage können organische Halbleiter bereits Mobilitäten erreichen, die die von amorphem Silizium übersteigen. So konnte für aufgedampfte Filme von 2-Tridecyl[1]benzothieno[2,3-*b*][1]-benzothiophen (**3**) eine Mobilität von $17,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt werden^[46]. Für das aus Lösung verarbeitete 2,7-Dioctyl[1]benzothieno[2,3-*b*][1]-benzothiophen (**4**) konnte sogar eine Beweglichkeit der Ladungsträger von bis zu $31,3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erreicht werden^[47]. Weiterhin zeigt das Donor-Akzeptor-Polymer **5** mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $10,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ eine für polymere Halbleiter herausragende Mobilität^[48].

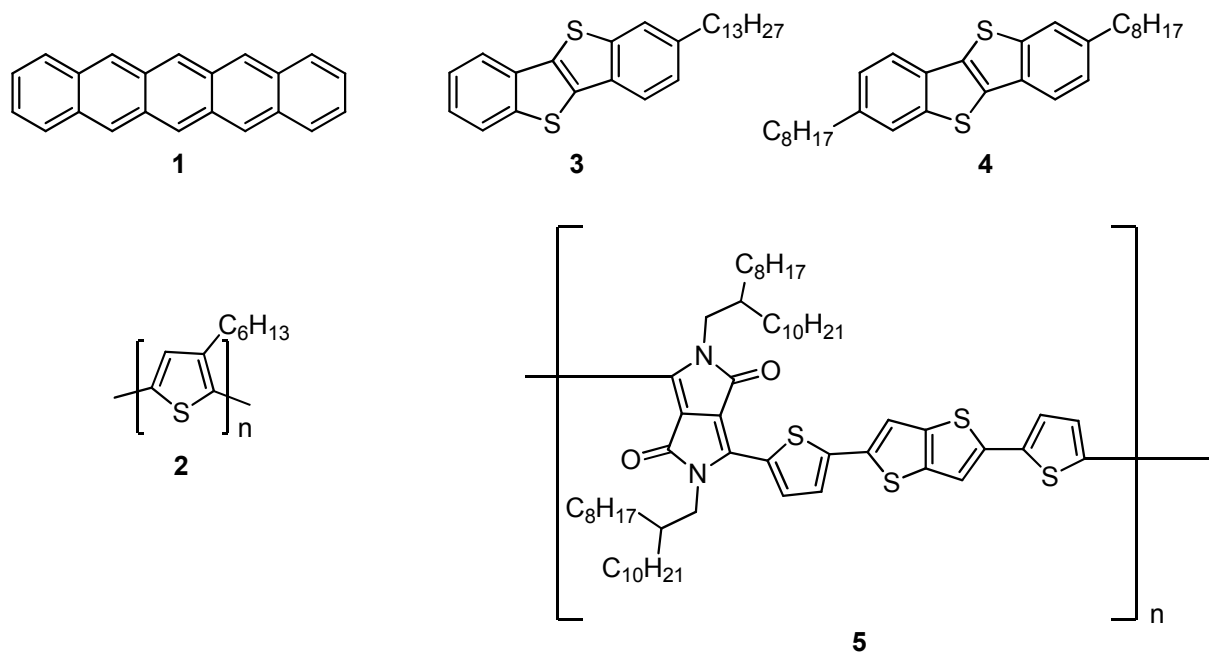


Abbildung 2.8: Gezeigt sind Strukturformeln verschiedener organischer Halbleiter. Die Moleküle 1, 3 und 4 zählen zu der Klasse der kleinen Moleküle, wohingegen die Verbindungen 2 und 5 polymere Halbleiter sind.

Die Strukturen organischer Halbleiter sind vielfältig. Allen gemein ist jedoch, dass sowohl halbleitende kleine Moleküle, Oligomere sowie Polymere aus konjugierten Doppelbindungen bestehen. An dieses Gerüst können verschiedene funktionelle Gruppen angefügt werden oder es können auch in dem Gerüst Kohlenstoffatome durch Heteroatome substituiert sein. Abbildung 2.9 zeigt die Variationsmöglichkeiten in einem solchen System.

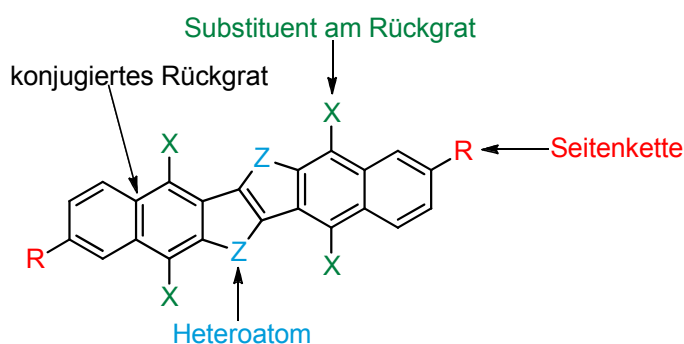


Abbildung 2.9: Grundstruktur eines konjugierten Systems mit verschiedenen Variationsmöglichkeiten. Das in schwarz dargestellte Gerüst kann Heteroatome (blau) enthalten und sowohl am Rückgrat (grün) als auch terminal (rot) weitere Substituenten tragen^[45].

Dabei beeinflussen die einzelnen Komponenten die Eigenschaften des Materials. Das konjugierte Gerüst bestimmt maßgeblich die elektronischen Eigenschaften, wie Orbitalenergien und Bandlücke, aber auch die Anordnung der Moleküle im Festkörper. Die Einführung von Heteroatomen Z (blau) in ein solches Grundgerüst ermöglicht eine Feinjustierung der elektronischen Eigenschaften, beeinflusst aber auch die Löslichkeit eines Materials, dessen Stabilität sowie die Festkörperstruktur. Die Substituenten X am Rückgrat, hier in grün dargestellt, beeinträchtigen ebenfalls die elektronischen Eigenschaften, abhängig davon, ob sie elektronenziehenden oder –donierenden Charakter haben. Sie können aber auch zusätzlich Einfluss auf die Löslichkeit und die intermolekularen Wechselwirkungen ausüben. Die terminalen Seitenketten R (rot) dienen hauptsächlich der Steigerung der Löslichkeit, sie können aber auch in geringerem Maße die elektronischen Eigenschaften und die Festkörperstruktur beeinflussen^[45].

Da somit die molekulare Struktur eines Moleküls bzw. eines Polymers entscheidenden Einfluss auf dessen Eigenschaften hat, sollen im Folgenden einige Vertreter von halbleitenden Polymeren und kleinen Molekülen vorgestellt werden.

2.3.1 Halbleitende Polymere

Polymere besitzen im Vergleich zu den kleinen Molekülen einige Vorteile, die sie als organische Halbleiter attraktiv machen. Dazu gehören ihre meist gute Löslichkeit und Verarbeitbarkeit sowie ihre guten Filmbildungseigenschaften und die hohe Flexibilität der gebildeten Filme^[37]. Negativ wirkt sich jedoch eine hohe Polydispersität der Polymere aus, da diese die Anordnung der Moleküle in der halbleitenden Schicht negativ beeinflussen kann^[49]. Auch stellt die Reinigung der Polymere häufig ein Problem dar, da hier nicht auf Methoden wie die Sublimation zurückgegriffen werden kann. Rückstände, die deshalb im Polymer verbleiben können, reduzieren dann die Beweglichkeit der Ladungsträger im Transistor. Zudem ist die Ladungsträgerbeweglichkeit bei Polymeren stark vom Molekulargewicht abhängig. So steigt die Mobilität bei Erhöhung der zahlenmittleren Molmasse (M_n) um eine Größenordnung um das Vier- bis Fünffache^[50]. Somit ist es vorteilhaft, Polymerproben einzusetzen, die eine geringe Polydispersität aufweisen und gleichzeitig aus langen, einheitlichen Ketten bestehen. Da dies nicht immer möglich ist, zeigen polymere Halbleiter meist deutlich geringere Ladungsträgerbeweglichkeiten als kleine Moleküle.

Zu den bekanntesten und bestuntersuchtsten polymeren Halbleitern zählen die Polythiophene. Wegen ihrer einfachen Synthese, ihrer guten thermischen Stabilität und Oxidationsbeständigkeit sowie ihren hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten und einfacher Verarbeitbarkeit finden Polythiophene in vielen Bereichen der organischen Elektronik Anwendung^[51]. Im Jahr 1986 wurde der erste auf unsubstituiertem Polythiophen basierende Feldeffekttransistor beschrieben. Allerdings konnte nur eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit diesem Material erreicht werden^[52]. Ein großes Problem von unsubstituiertem Polythiophen besteht in seiner geringen Löslichkeit, weshalb die an 3-Position substituierten Polythiophene entwickelt wurden. Jedoch kommt es durch die unsymmetrische Substitution der 3-Alkylthiophene bei der Polymerisation zu drei regioisomeren Verknüpfungsmustern dimerer Untereinheiten in der Polymerkette.

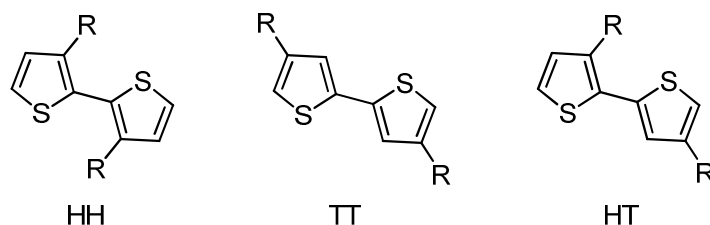
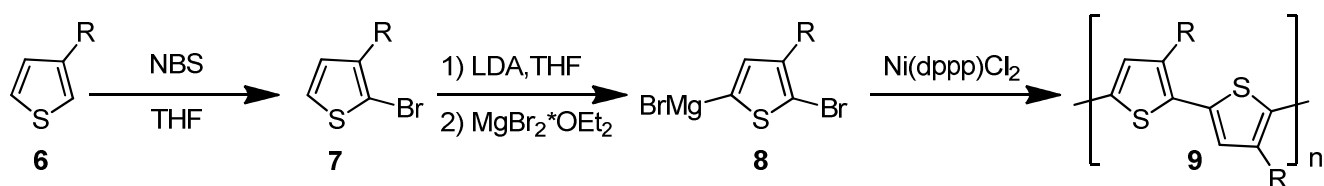


Abbildung 2.10: Die drei Regioisomere der dimeren Untereinheiten von Poly-3-alkylthiophenen. Zu sehen sind die Kopf-Kopf(2,2' HH)-, die Schwanz-Schwanz(5,5' TT)- und die Kopf-Schwanz(2,5' HT)-Verknüpfung.

Diese werden in einem regioirregulären Polythiophen willkürlich eingebaut, was zu einer ungeordneten Festkörperstruktur und damit zu einer Störung der intermolekularen Wechselwirkung führt. Dadurch sind die bestimmten Mobilitäten in solchen ungeordneten Polythiophenschichten gering. Deshalb wurden Methoden entwickelt, die die Herstellung von regioregulären Poly-3-alkylthiophenen **9** ermöglicht. In Schema 2.1 ist die Herstellung von regioregulärem Poly-3-alkylthiophen **9** nach McCullough dargestellt. Die Kontrolle der Reaktion ermöglicht die Herstellung von Polymeren mit einem Anteil von 91% an Kopf-Schwanz-Verknüpfungen^[53].



Schema 2.1: Synthese von regioregulärem Poly-3-alkylthiophen nach McCullough.

Bei solchen regioregulären Polythiophenen sind die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Alkyl-Substituenten reduziert. In regioregulärem P3HT (**2**) führt dies zur Ausbildung einer lamellaren Struktur, in der die Thiophen-Einheiten in einer koplanaren Anordnung mit geringem intermolekularem Abstand vorliegen. Dies resultiert in einer gesteigerten Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu ungeordneten Schichten von $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[42].

Um die Kristallinität von Polythiophenen weiter zu erhöhen und so den Ladungstransport zu verbessern, wurden die starrereren Thieno[2,3-*b*]thiophen-Einheiten in das Polymer eingefügt. Beispielsweise konnte dadurch für das Polymer **10** eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $0,7 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bestimmt werden.

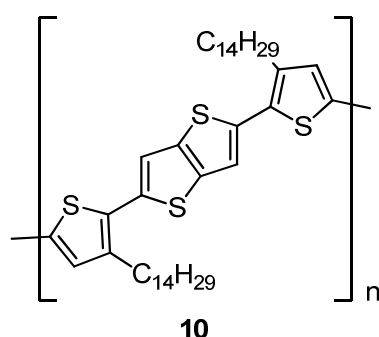


Abbildung 2.11: Strukturformel von der durch die starrere Thieno[2,3-*b*]thiophen-Einheit modifizierten Polythiophen-Struktur. Diese zusätzliche Einheit soll die Flexibilität der Polymerkette im Vergleich zum Polythiophen herabsetzen und damit die Struktur des Polymerfilms verbessern.

Ein weiteres Konzept zur Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit in Polythiophenen ist die Herstellung von Donor-Akzeptor-Polymeren. Das Einführen von elektronenarmen aromatischen Ringen führt zu einer Absenkung der HOMO-Energie, was zu einer gesteigerten Oxidationsbeständigkeit der Polymere führt^[54]. Wie erfolgreich dieser Design-Ansatz ist, zeigt sich darin, dass zu dieser Polymerklasse auch das Polymer **5** zählt, das eine für Polymere herausragende Mobilität der Ladungsträger aufweist^[48].

2.3.2 Kleine Moleküle

In der Entwicklung neuer organischer Halbleiter, die hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aufweisen, spielen die kleinen Moleküle eine entscheidende Rolle. Aus ihren Reihen stammen Verbindungen wie Pentacen (**1**) und die Benzothieno[2,3-*b*][1]-benzothiophe **3** und **4**, die

bereits höchste Mobilitäten aufweisen. Dabei bietet ein geeignetes Moleküldesign die Möglichkeit, Modifizierungen so vorzunehmen, dass lösliche Halbleiter mit einer den Ladungstransport unterstützenden Festkörperstruktur hergestellt werden können. Für den Ladungstransport in kristallinen organischen Halbleitern spielt vor allem die relative Anordnung der Moleküle zueinander eine wichtige Rolle. Vor allem unterstützen Fläche-auf-Fläche-Anordnungen der Moleküle die π - π -Wechselwirkungen und tragen somit zu einer Verbesserung des Ladungstransports bei. Anordnungen von Molekülen, die sich als besonders leistungsfähig erwiesen haben, sind die Fischgrät-Struktur a), die Ziegelwand-Struktur b) und die lamellare Struktur c)^[55].

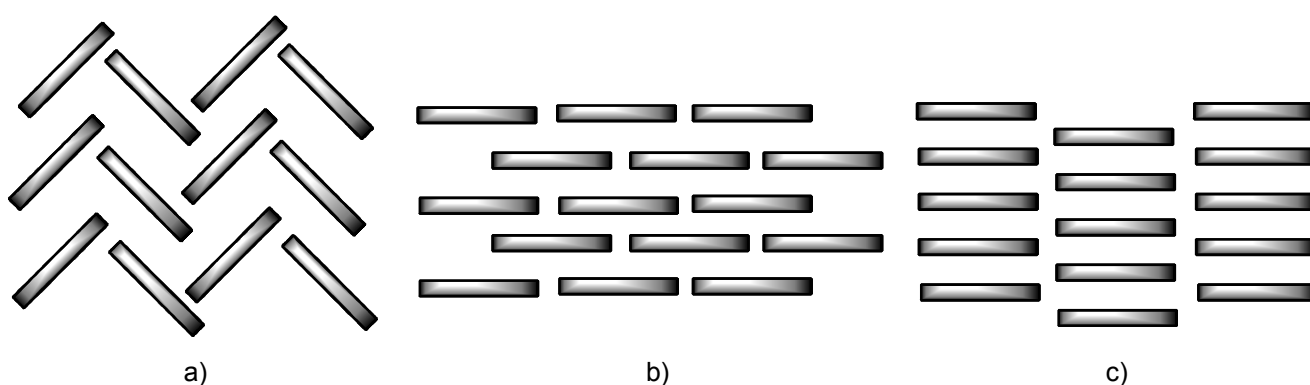


Abbildung 2.12: Strukturmodelle für Molekülanordnungen in kristallinen organischen Halbleitern. Dabei ist bei einer Fläche-zu-Fläche-Anordnung b) und c) der Ladungstransport effizienter als bei einer Ecke-zu-Fläche-Anordnung a)^[56].

Die meisten organischen Halbleiter sind Lochleiter. Auch die bereits diskutierten Verbindungen 1 bis 6 zählen dazu. Im folgenden Kapitel wird deshalb auf organische p-Halbleiter näher eingegangen.

2.3.2.1 p-Halbleiter

Neben den bereits erwähnten Verbindungen 1, 3 und 4, die alle zu der Klasse der Acene bzw. Heteroacene gehören, weisen auch die Klassen der Phthalocyanine und der Oligothiophene Vertreter auf, deren Mobilität größer als $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ist. Einige Beispiele sind in Abbildung 2.13 aufgeführt.

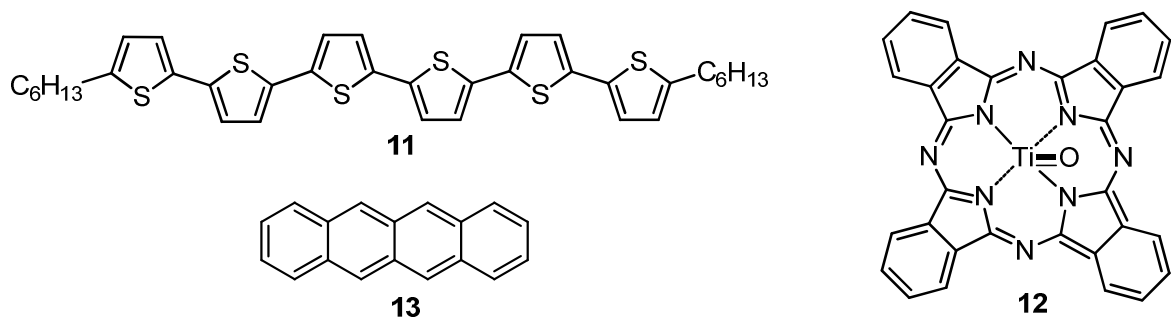
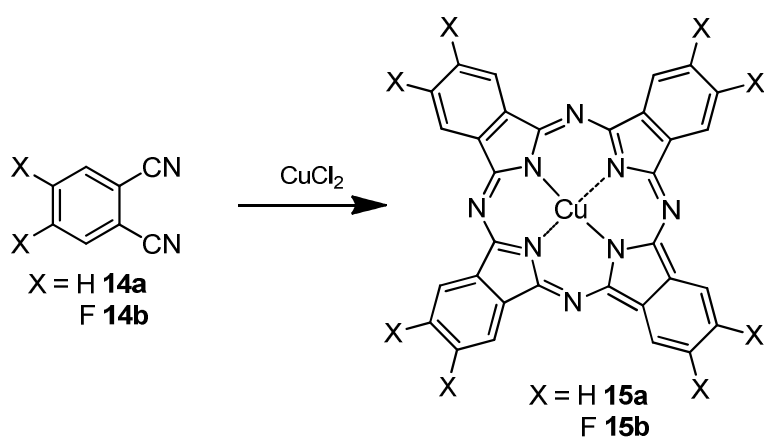


Abbildung 2.13: Organische p-Halbleiter mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit von über $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Bei den Phthalocyanin-Metall-Komplexen handelt es sich um nahezu planare Verbindungen, in deren Zentrum sich ein Metallion, wie Kupfer, Blei oder Zink befindet. Außerdem können die Metallionen auch axiale Liganden wie in dem Titanylphthalocyanin (**12**) tragen^[57]. Titanylphthalocyanin (**12**) ist eine polare, nicht planare Verbindung. Filme von **12** weisen vier verschiedene Phasen auf. In der triklinen Phase II (α -Phase) ordnen sich die Moleküle in einer lamellaren Struktur an, in der ein großer π - π -Überlapp besteht. OFETs, bei denen die Filme aus der α -Phase bestehen, weisen eine Mobilität von bis zu $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ auf^[58]. Vor allem die einfache Darstellung dieser Verbindungen ist ein Vorteil der Phthalocyanine. Beispielsweise kann durch Erhitzen von Pthalsäuredinitril (**14a**) mit CuCl_2 Kupferphthalocyanin (**15a**) erhalten werden^[59].



Schema 2.2: Synthese von der Kupferphthalocyanine **15**.

Dieses weist zwar in dünnen Filmen nur eine Ladungsträgerbeweglichkeit für positive Ladungsträger von $0,02 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ auf^[60], zeigt aber in Einkristall-Transistoren eine Mobilität von $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[61]. Ein weiterer Vorteil der Phthalocyanine besteht in der Möglichkeit, einfach

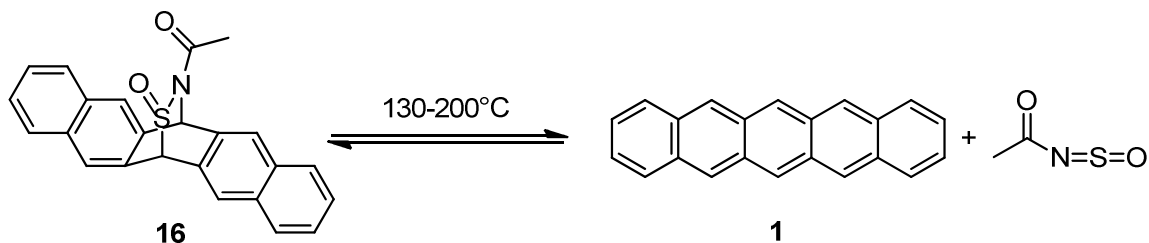
chemische Modifikationen vorzunehmen. Dabei können sowohl das Zentralion variiert als auch die Substituenten der Liganden verändert werden. So war es möglich, das Kupferhexadecafluorphthalocyanin (**15b**) herzustellen, das als n-Halbleiter eine Mobilität von $0,03 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ aufweist^[62].

Oligothiophene besitzen den Vorteil, dass sie einfach zu modifizieren sind. Dies ist auch vonnöten, denn unsubstituierte Oligothiophene besitzen meist nur eine geringe Löslichkeit, die einer Verarbeitung aus Lösung im Wege steht. Deshalb werden meist in α/ω bzw. β -Position Alkylsubstituenten eingefügt, die die Löslichkeit steigern. Zudem erhöhen die Substituenten an 2,5-Position die Stabilität der Oligomere und fördern die Ordnung der Moleküle im Film. Dadurch wird eine deutlich gesteigerte Beweglichkeit der Ladungsträger im Vergleich zu den unsubstituierten Oligothiophenen erreicht^[63]. So weist das Dihexylsexithiophen (**11**), das zu den Oligomeren mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit zählt, eine Mobilität von $1,0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ auf, wohingegen das unsubstituierte Sexithiophen nur eine Beweglichkeit von $0,07 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ zeigt^[64].

Die linearen Acene, wie Anthracen, Tetracen (**13**) und Pentacen (**1**) stehen besonders im Fokus der organischen Halbleiterforschung. Beispielsweise konnte in Transistoren aus Anthracen-Einkristallen bei tiefen Temperaturen eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $0,02 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ermittelt werden^[65]. Dünnschichttransistoren aus Tetracen (**13**), das im Vergleich zum Anthracen einen zusätzlichen Benzolring besitzt, zeigen bereits eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[66]. Einkristall-Transistoren aus Tetracen (**13**) weisen sogar eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $2,4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ auf^[67]. Pentacen (**1**), das aus insgesamt fünf verbundenen Benzolringen besteht und damit eine noch größere Konjugation als Tetracen (**13**) aufweist, zeigt in Dünnschichttransistoren Mobilitäten von $1,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[68]. In Einkristall-Transistoren aus Pentacen (**1**) kann sogar eine Beweglichkeit der Ladungsträger zwischen $5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[69] und $40 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[70] erreicht werden. Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Größe des konjugierten π -Systems zunimmt. Wegen dieser hohen Mobilitäten gehört Pentacen (**1**) zu den meist untersuchten Acenen in der organischen Elektronik und dient häufig als Vergleichssubstanz, an der sich neue organische Halbleiter messen lassen müssen.

Jedoch besteht ein großer Nachteil von Pentacen (**1**) in seiner geringen Löslichkeit, die eine Verarbeitung des Materials aus Lösung unmöglich macht. Ansätze zur Lösung dieses Problems greifen auf lösliche Pentacen-Vorläuferverbindungen zurück. Diese können aus Lösung auf das gewünschte Substrat aufgebracht werden. Anschließend wird der Precursor beispielsweise

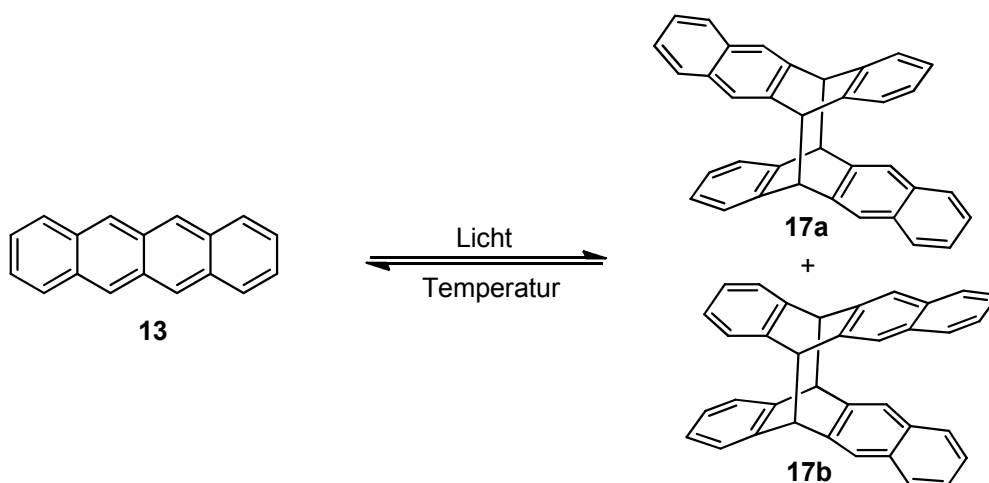
durch thermische Nachbehandlung in die funktionale Pentacenschicht überführt (vergleiche Schema 2.3). Pentacen-Schichten, die durch ein solches Verfahren hergestellt werden, zeigen Ladungsträgerbeweglichkeiten von $0,89 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[71].



Schema 2.3: Darstellung von Pentacen (**1**) mit Hilfe der Precursor-Route. Die lösliche Vorläuferverbindung **16** kann aus Lösung verarbeitet werden. Durch Erhitzen wird dann die Schicht aus dem Precursor **16** in **1** überführt.

Zwar wäre eine weitere Vergrößerung des π -Systems hin zum Hexacen und Heptacen wünschenswert, ihr steht jedoch die Stabilität der unsubstituierten Acene entgegen. Diese sinkt mit größer werdendem π -System^[45].

Ein Grund dafür ist, dass mit zunehmender Zahl an Benzolringen der HOMO-LUMO-Abstand der Acene sinkt. Dies erleichtert die Anregung der Moleküle durch Licht und erhöht somit ihre Lichtempfindlichkeit. Dadurch kommt es unter Sauerstoffausschluss bei Lichteinwirkung auf Lösungen höherer Acene zur Dimerisierung. Bei Tetracen (**13**) ist dieser Vorgang allerdings reversibel und kann durch Temperaturerhöhung rückgängig gemacht werden (siehe Schema 2.4)^[72].



Schema 2.4: Lichtinduzierte Dimerisierung von Tetracen (**13**). Die Photodimerisierung ist eine Gleichgewichtsreaktion und kann durch Temperaturerhöhung rückgängig gemacht werden.

Die Photodimerisierung des Pentacens (1) ist jedoch nicht so leicht rückgängig zu machen, da die Dimere bei der Reaktion als weißer Feststoff ausfallen und damit dem Gleichgewicht entzogen werden.^[73]

Ein weiterer Grund für die Abnahme der Stabilität der linearen Acene ist die Zunahme der HOMO-Energien vom Anthracen zum Pentacen (1), weshalb Pentacen (1) im Vergleich zu Anthracen deutlich empfindlicher gegenüber der Oxidation durch Sauerstoff ist^[63]. Abbildung 2.14 verdeutlicht die bei den Acenen auftretenden Trends. Der Abstand zwischen HOMO- und LUMO-Energie sinkt von 4 eV bei Anthracen auf 1,8 eV bei Pentacen (rote Dreiecke), wohingegen die HOMO-Energie von -5,7 eV bei Anthracen auf -5,0 eV bei Pentacen zunimmt (blaue Rauten)^[74].

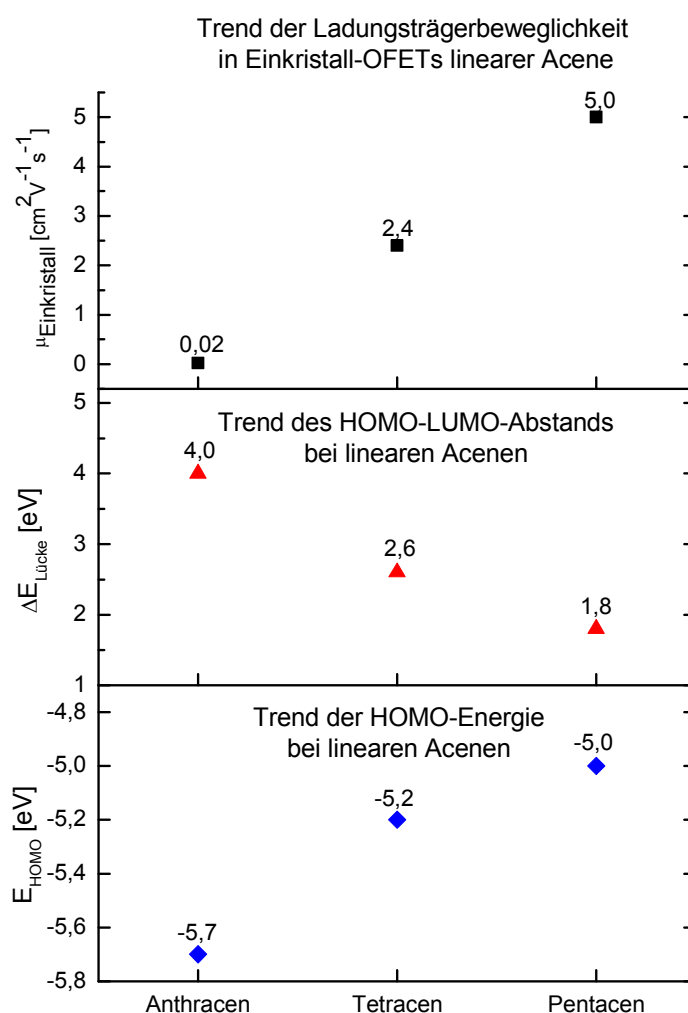
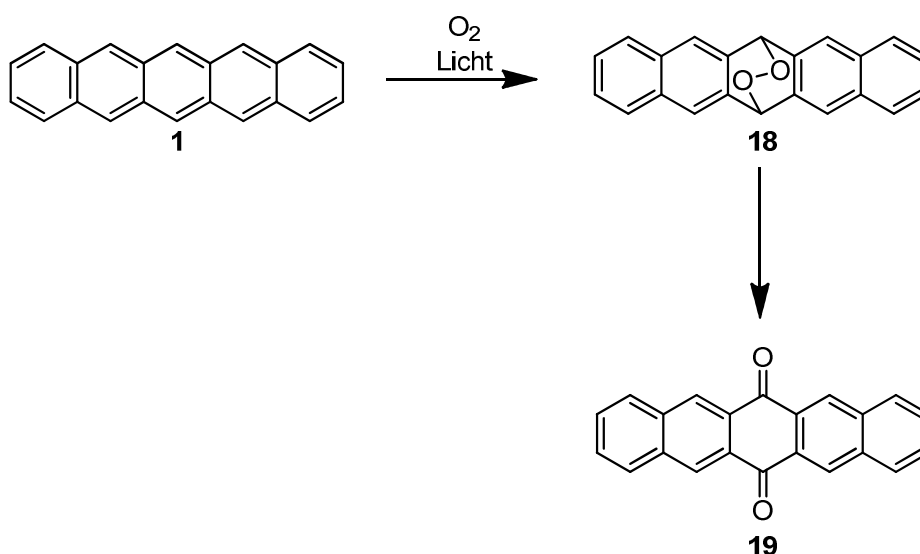


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ , des HOMO-LUMO-Abstandes $\Delta E_{\text{Lücke}}$ und der HOMO-Energie E_{HOMO} von der Anzahl an konjugierten Benzolringen in linearen Acenen.

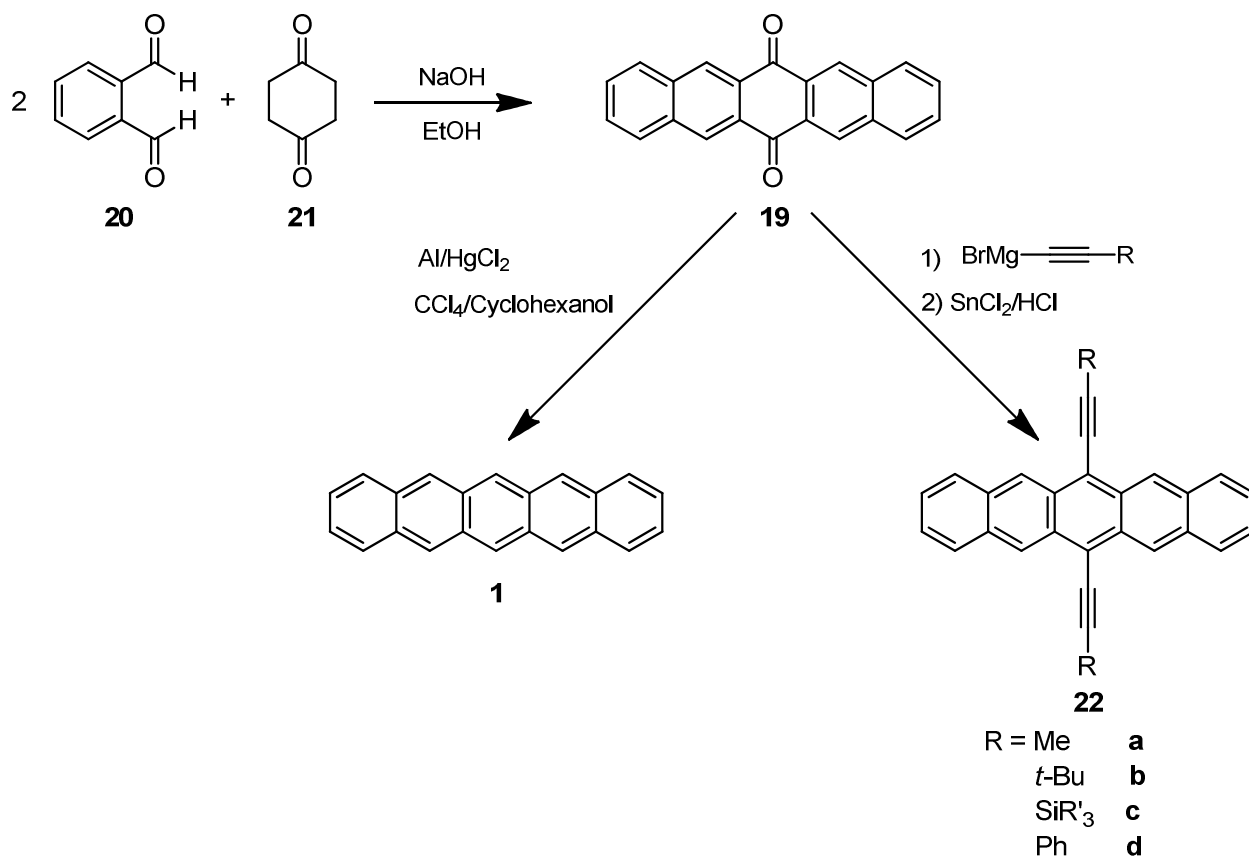
Der oxidative Abbauprozess unter Lichteinfluss ist in Schema 2.5 am Beispiel von Pentacen (**1**) gezeigt. Es reagiert mit einem Sauerstoffmolekül bevorzugt am zentralen Ring, wodurch 6,13-Pentacenchinon (**19**) entsteht. Das ist ein großer Nachteil der Empfindlichkeit von Pentacen (**1**), da 6,13-Pentacenchinon (**19**) als Ladungsträgerfalle fungiert und es somit als eine der Hauptverunreinigungen in Pentacen (**1**) zu schlechten Transistor-Leistungen führt. Da jedoch Pentacen (**1**) so oxidationsempfindlich ist, erweist sich die Entfernung dieser Verunreinigung als schwierig und aufwendig^[75].



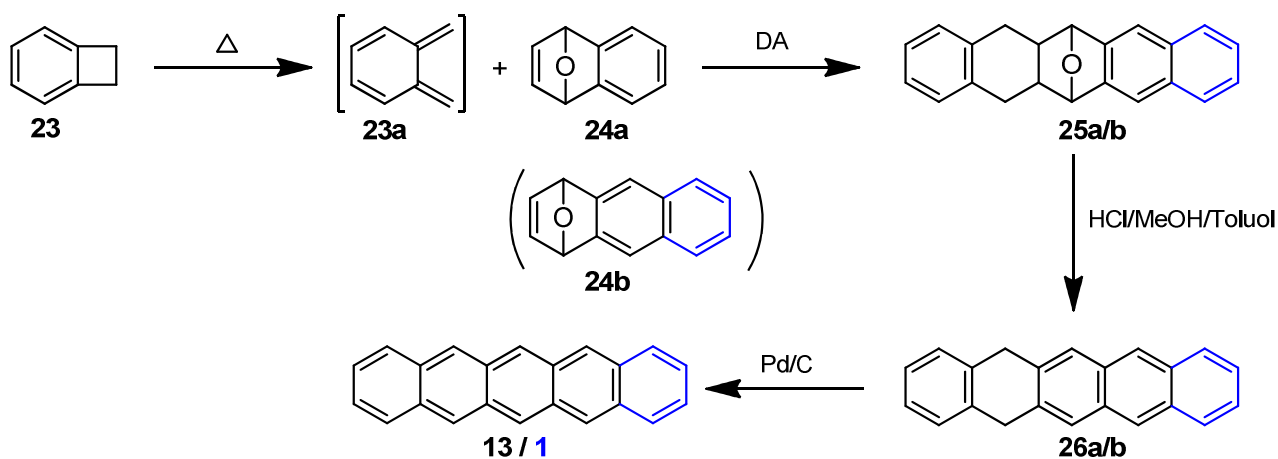
Schema 2.5: Zersetzung von Pentacen (**1**) durch Sauerstoff. Zuerst bildet sich aus Pentacen (**1**) und einem Sauerstoffmolekül unter Lichteinwirkung das Endoperoxid **18**, das dann zu Chinon **19** weiterreagiert.

Die Herstellung von Pentacen (**1**) kann beispielsweise durch Reduktion von 6,13-Pentacenchinon (**19**) mit Hilfe des in situ gebildeten Aluminiumamalgams erfolgen. 6,13-Pentacenchinon (**19**) selbst ist durch Aldolkondensation von Phthaldialdehyd (**20**) mit 1,4-Cyclohexandion (**21**) zugänglich (Schema 2.6)^[76].

Eine weitere Möglichkeit der Pentacen-Synthese bietet die Methode nach Hart et al.^[77], die auf der Diels-Alder-Reaktion (DA) basiert. Wie in Schema 2.7 zu sehen ist, kann mit dieser Synthesesequenz auch der Halbleiter Tetracen (**13**) hergestellt werden.



Schema 2.6: Synthese von Pentacen (**1**) bzw. den ethinylierten Pentacen-Derivaten **22** über 6,13-Pentacen-quinon (**19**). Das Chinon **19** kann durch eine vierfache Aldolkondensation zwischen dem Dialdehyd **20** und 1,4-Cyclohexandion (**21**) hergestellt werden.



Schema 2.7: Acen-Synthese nach Hart am Beispiel von Tetracen (**13**). Der zentrale Reaktionsschritt besteht in der Diels-Alder-Reaktion (DA) zwischen der offenen Form des Benzozyklobutens (BCB) **23a**, das als Dien fungiert, und dem Epoxynaphthalin **24a** (Dienophi). Analog liefert die Diels-Alder-Reaktion mit **24b** Pentacen (**1**) (blaue Markierung).

Um das Problem der Stabilität von Pentacen (**1**) zu lösen, werden verschiedene Ansätze verfolgt. Der wohl bekannteste ist die Substitution der oxidationsempfindlichen 6,13-Position durch Ethinyl-Seitengruppen. Die Synthese der Verbindungen **22** erfolgt ebenfalls aus 6,13-Pentacenchinon (**19**), das mit der entsprechenden Grignard-Verbindung umgesetzt und anschließend mit saurer SnCl_2 -Lösung aufgearbeitet wird^[78]. Vor allem die Trialkylsilyl-ethinyl-Derivate **22c** haben sich als besonders interessante organische Halbleiter erwiesen. Sie weisen neben einer gesteigerten Oxidationsbeständigkeit auch eine gesteigerte Löslichkeit auf. Der drastischste Einfluss dieser Substituenten besteht jedoch in dem Wechsel der Molekülanordnung im Festkörper. Während bei Pentacen (**1**) eine Kante-auf-Fläche-Anordnung vorliegt, besitzen die Trialkylsilylethinyl-Derivate **22c** eine Fläche-auf-Fläche-Anordnung. Dies führt zu verbesserten π - π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen. Das 6,13-Bis-(triisopropylsilylethinyl)pentacen (**22c** mit $\text{R}'=\text{i-Pr}$) zeigt im Bauteil eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $0,4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[79]. Besonders hervorzuheben ist auch, dass aus dieser Verbindung Bauteile hergestellt werden konnten, bei denen der Halbleiter aus Lösung aufgebracht wurde. Diese wiesen eine Mobilität von $0,2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ auf^[80].

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Stabilität von Acenen besteht in der Einführung von Heteroatomen in das Acen-Gerüst. Dabei kann es sich z. B. um Schwefel oder Stickstoffatome handeln.

Wird Schwefel als Heteroatom in das Acen-Gerüst eingebaut, so erfolgt dies in Form eines Thiophenrings (siehe Abbildung 2.15). Die Thiophen-Derivate profitieren dabei von einer höheren Planarität der Moleküle. Zudem führt ihre reduzierte Aromatizität, neben der im Vergleich zu den klassischen linearen Acenen abgesenkten HOMO-Energie, zu einer erhöhten Stabilität gegenüber der Oxidation^[81]. Weiterhin verfügen die Thienoacene über eine größere Bandlücke im Vergleich zu den Benzol-Analoga, was die Stabilität dieser Verbindungen zusätzlich erhöht. Dadurch sind auch höhere Thienoacene mit sechs oder sieben verbundenen Ringen zugänglich und zeigen gute Leistungen in OFETs und eine hohe Stabilität. Außerdem können die Schwefelatome Schwefel-Schwefel-, Schwefel-Wasserstoff- oder Schwefel- π -Wechselwirkungen induzieren, die die zwischenmolekularen Wechselwirkungen und damit den Ladungstransport verbessern können^[82]. Ein Beispiel für den Erfolg dieser Strategie sind die von Tetracen (**13**) abgeleiteten Verbindungen **3** und **4**, die besonders hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aufweisen. Weitere Beispiele sind die Derivate **27**^[83], **28**^[84] und **29**^[85]. In Abbildung 2.15 ist die Abhängigkeit der HOMO-Energie und der optischen Bandlücke von der Anzahl und der Position der Thiophenringe am Beispiel der von Tetracen (**13**) abgeleiteten

Derivate **27**, **28** und **29** gezeigt und mit denen von Tetracen (**13**)^[74b] verglichen. Die HOMO-Energien liegen wie erwartet unter denen von Tetracen (**13**). Außerdem weisen die Verbindungen **28** und **29** eine deutlich größere optische Bandlücke als **13** auf. Aus diesen Eigenschaften resultiert somit, dass eine deutlich erhöhte Stabilität dieser Verbindungen im Vergleich zu Tetracen (**13**) beobachtet werden kann.

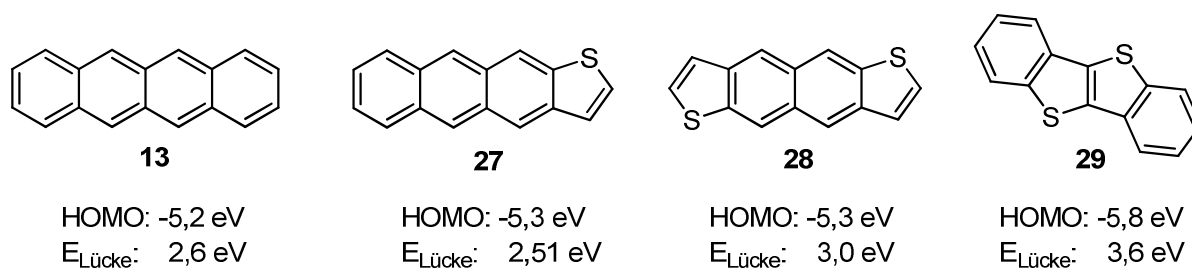


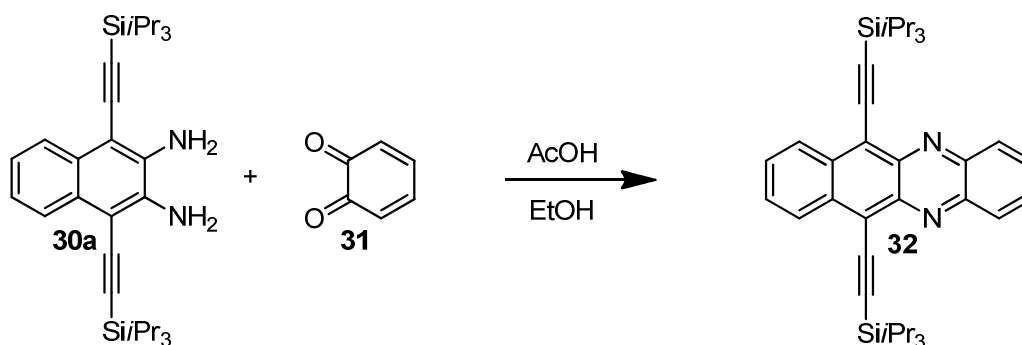
Abbildung 2.15: Vergleich der HOMO-Energien und HOMO-LUMO-Abstände von verschiedenen Thiophen-Derivaten mit Tetracen (**13**).

Diese Beispiele zeigen, dass durch Einfügen von Heteroatomen in das Acen-Gerüst die Orbitalenergien und die HOMO-LUMO-Abstände gezielt eingestellt und damit die Eigenschaften organischer Halbleiter maßgeblich beeinflusst werden können.

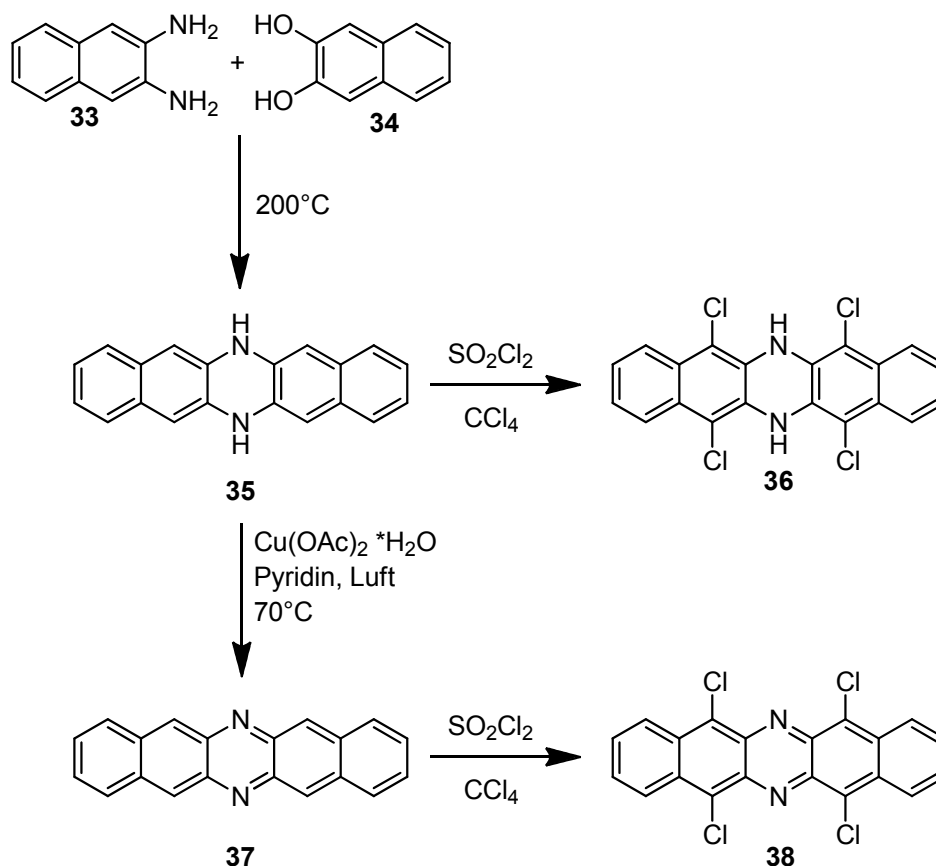
Neben Thiophenringen können auch Pyrazinringe in das Acen-Gerüst integriert werden. Klassische Methoden zur Darstellung dieser Verbindungen umfassen die Kondensation von einem aromatischen 1,2-Diamin wie **30a** oder **33** mit einem ortho-Diketon wie **31** (Schema 2.8) oder einem ortho-Dihydroxyaren wie **34** (Schema 2.9). Allerdings müssen die durch Kondensation mit den Dihydroxyarenen gebildeten N,N'-Dihydroverbindungen in einem anschließenden Reaktionsschritt zu den aromatischen Verbindungen oxidiert werden. Dies ist häufig schwierig und erfolgt auch meist nur mit geringen Ausbeuten, weshalb die Kondensation zwischen Diamin und Diketon meist bevorzugt wird.

Wird 6,13-Dihydro-6,13-diazapentacen (**35**) mit Pentacen (**1**) verglichen, so kann eine höhere Löslichkeit und eine größere Stabilität festgestellt werden. Jedoch zeigt es im Transistor eine deutlich geringere Mobilität als Pentacen (**1**)^[86], da es in drei polymorphen Formen vorliegt und nur eine dieser drei polymorphen Strukturen eine Molekülanordnung besitzt, die den Ladungstransport durch den Kristall unterstützt. Transistoren, die ausschließlich aus diesem Material bestehen, zeigen deshalb eine deutlich höhere Beweglichkeit von $0,45 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ für positive Ladungsträger^[87].

Auch 5,7,12,14-Tetrachlor-6,13-diaza-6,13-dihydropentacen (**36**) wurde im Transistor untersucht. Es zeigt eine Beweglichkeit für Löcher von $1,4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, wenn Pentacen (**1**) als Pufferschicht eingesetzt wird^[88]. Dies zeigt das große Potential von N-Heteroacenen für die Transistoranwendung. Dennoch muss hier vor allem im Hinblick auf die Erschließung und Untersuchung neuer Derivate weitere Entwicklungsarbeit geleistet werden.

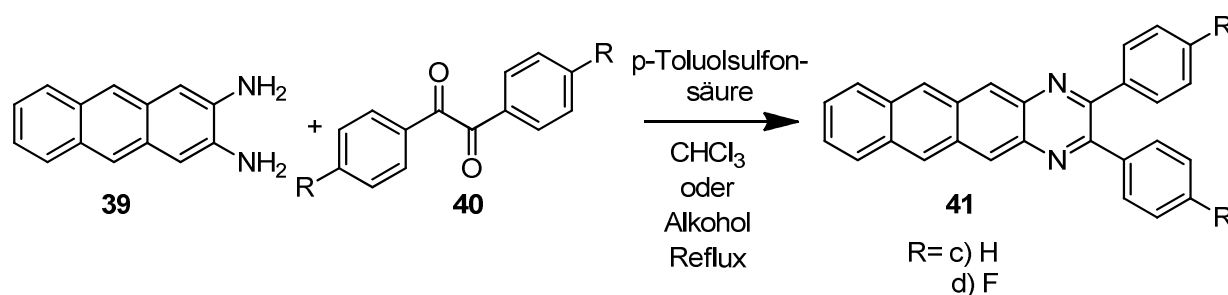


Schema 2.8: Kondensation von einem aromatischen ortho-Diamin **30a** mit dem Diketon **31**. Der Vorteil dieser Reaktion ist, dass im Vergleich zu der Kondensation mit dem ortho-Diol die Oxidation zum vollständig konjugierten π -System entfällt^[89].



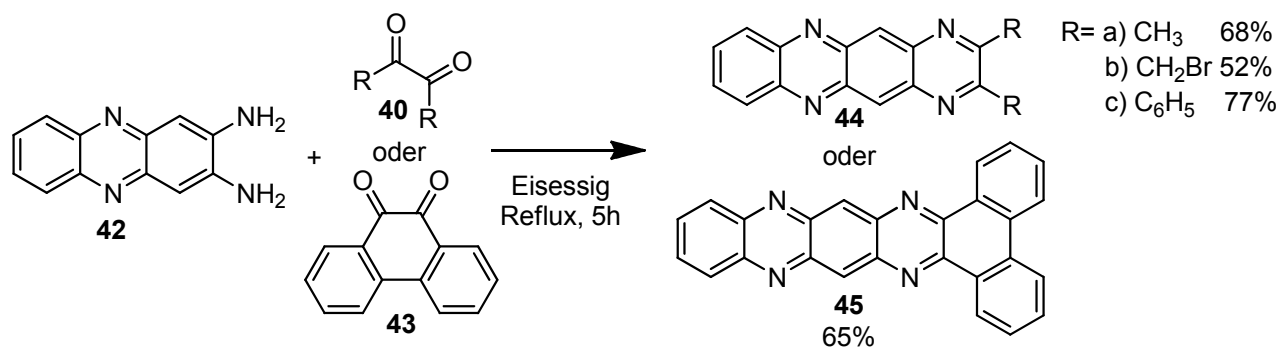
Schema 2.9: Kondensation von einem aromatischen Diamin **33** mit einem 1,2-Dihydroxynaphthalin (**34**) und anschließende Oxidation zu dem Azaacene **37**. Durch Chlorierung von **35** bzw. **37** können die Verbindungen **36** und **38** erhalten werden^[88].

Mit Hilfe der klassischen Kondensation von einem Diamin und einem Diketon können auch die phenylsubstituierten Naphtho[2,3-*g*]chinoxalin-Derivate **41c/d** nach der im Patent von Shitagaki et al.^[90] vorgeschlagenen Synthesevorschrift hergestellt werden. Laut dem angeführten Synthesebeispiel für 2,3-Di-furan-2-yl-dibenzo[*f,h*]chinoxalin wird die Reaktion in trockenem Chloroform oder alkoholischen Lösungsmitteln durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wird die Reaktionsmischung extrahiert und das Reaktionsprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Genaue Angaben zu Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Eigenschaften und Analytik der in Schema 2.10 aufgeführten Verbindungen **39** und **41c/d** finden sich hier jedoch nicht.



Schema 2.10: Synthese der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41c/d** nach Shitagaki et al.^[90].

Zudem können auch Pyrazino[2,3-*b*]phenazine nach dieser klassischen Methode hergestellt werden. Nach Armer et al.^[91] gelingt dies beispielsweise durch Kochen der Edukte **40a-c** bzw. **43** mit **42** in Eisessig. Zur weiteren Reinigung werden hier die erhaltenen Rohprodukte **44a-c** und **45** umkristallisiert. Zum Umkristallisieren wird häufig DMF (**44a/c**) eingesetzt. Dies ist jedoch aufgrund seiner Toxizität problematisch. Außerdem besitzt es einen sehr hohen Siedepunkt und ist deshalb schwer wieder vom Produkt zu entfernen.

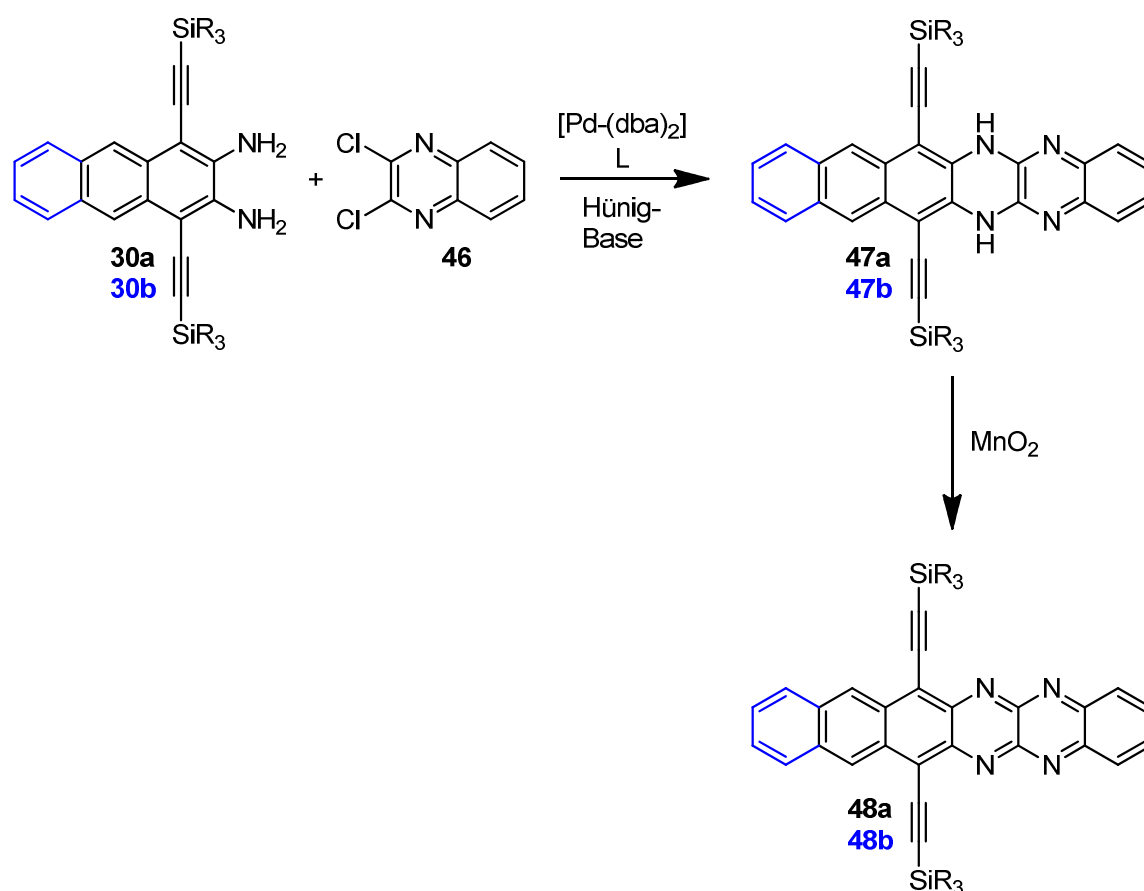


Schema 2.11: Synthese der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **44a-c** und **45** nach Armer et al.^[91].

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau von Pyrazinacenen besteht in der palladium-katalysierten Buchwald-Kupplung von aromatischen Diaminen mit aromatischen ortho-Dihalogeniden. Diese ist am Beispiel der Reaktion von den Diaminen **30a/b** mit 2,3-Dichlorchinoxalin (**46**), die mit Hilfe eines Palladiumkatalysators abläuft, in Schema 2.12 gezeigt. Auch hier entstehen zuerst die Dihydro-Spezies **47a/b**, die anschließend zu den Zielverbindungen **48a/b** oxidiert werden müssen^[92].

Da die Stickstoffatome das aromatische Gerüst stabilisieren, sind nun auch stabile Moleküle wie **48b** herstellbar, die aus sechs aromatischen Ringen aufgebaut sind.

Weiterhin führt die höhere Elektronegativität der Stickstoffatome dazu, dass die Substitution von CH-Gruppen durch N-Atome im Acen-Grundgerüst die Elektronenaffinität der Moleküle erhöht und damit deren LUMO-Energie herabsetzt^[93]. Diese Eigenschaft bietet somit einen möglichen Zugang zur Herstellung stabiler n-Halbleiter auf Basis von Stickstoffheteroacenen. Im folgenden Kapitel wird auf die strukturellen Anforderungen, die an organische n-Halbleiter gestellt werden, näher eingegangen.



Schema 2.12: Palladium katalysierte Kupplung zur Darstellung von Acenen, die Pyrazinringe enthalten. Neben Tetracen- und Pentacen-Derivaten sind mit dieser Methode auch Hexacene zugänglich.

2.3.2.2 n-Halbleiter

Im Allgemeinen ist die Entwicklung organischer n-Halbleiter bei weitem noch nicht so weit fortgeschritten wie die organischer p-Halbleiter. Dies gilt vor allem in Bezug auf die wichtigen Themen Mobilität und Stabilität. Deshalb bietet dieses Forschungsfeld ein großes Entwicklungspotential. Organische n-Halbleiter werden z. B. für die Herstellung von komplementären Schaltkreisen und ambipolaren Transistoren, also Transistoren, in denen sowohl Elektronen als auch Löcher transportiert werden können, benötigt^[94].

Damit ein organischer Halbleiter als n-Halbleiter fungieren kann, muss das Material einige Voraussetzungen erfüllen:

Eine wichtige Eigenschaft, die n-Halbleiter erfüllen müssen, ist, dass das Material elektronendefizitär sein muss, da dies die Injektion der Ladungsträger von der Elektrode in das Material verbessert. Elektronenarme Materialien können leichter reduziert werden, können also leichter Elektronen in ihr LUMO aufnehmen, was ein entscheidender Schritt in organischen n-Halbleitern ist. Daraus folgt, dass diese Materialien eine möglichst hohe Elektronenaffinität und damit eine möglichst niedrige LUMO-Energie besitzen müssen. Allerdings ist zur Verringerung von Injektionsbarrieren neben der Einstellung der LUMO-Energie auch die Wahl des Elektrodenmaterials mit passender Austrittsarbeit nötig^[95].

Eine niedrige LUMO-Energie kleiner als -4 eV führt, wie bereits zuvor diskutiert, zusätzlich dazu, dass die Materialien eine höhere Beständigkeit gegenüber Verunreinigungen, wie Wasser und Sauerstoff, besitzen und sie somit stabiler sind. Dies liegt darin begründet, dass die gebildeten Radikalanionen weniger reduzierend wirken und damit weniger reaktiv gegenüber Verunreinigungen sind.

Weiterhin gilt, wie auch für p-Halbleiter, dass ein guter π - π -Überlapp der Moleküle im Festkörper wünschenswert ist, weil dieser den Ladungstransport begünstigt^[95]. Abbildung 2.16 zeigt einige Beispiele für organische n-Halbleiter mit Ladungsträgerbeweglichkeiten über $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Allen ist gemein, dass sie eine LUMO-Energie von kleiner als -4 eV aufweisen. Wie am Beispiel von Verbindung **50** zu sehen ist, kann die Absenkung bzw. Stabilisierung des LUMOs durch das Anfügen von elektronenziehenden Substituenten, wie Cyano- oder Carbonyl-Gruppen, an das konjugierte π -System erfolgen. Gleichzeitig erhöhen diese Substituenten die Konjugationslänge des π -Systems. Zusätzlich können auch Halogenatome, bevorzugt Fluor, oder Fluoralkylgruppen als elektronenziehende Substituenten angefügt

werden. Eine weitere Strategie zur Herabsetzung des LUMOs ist anhand des Tetraazaacens **51** zu sehen: die Substitution von CH-Gruppen durch die elektronegativeren Stickstoffatome.

Das Fulleren C_{60} (**49**) gehört mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen von $6\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[96] zu den besten organischen n-Halbleitern. Jedoch ist ein großer Nachteil von C_{60} (**49**), dass es sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff ist und deshalb die Transistorperformance an Umgebungsluft drastisch einbricht^[97]. Ein weiterer Nachteil ist die schlechte Löslichkeit von unsubstituierten Fullerenen, weshalb deren Filme meist durch Vakuummethoden hergestellt werden müssen^[95].

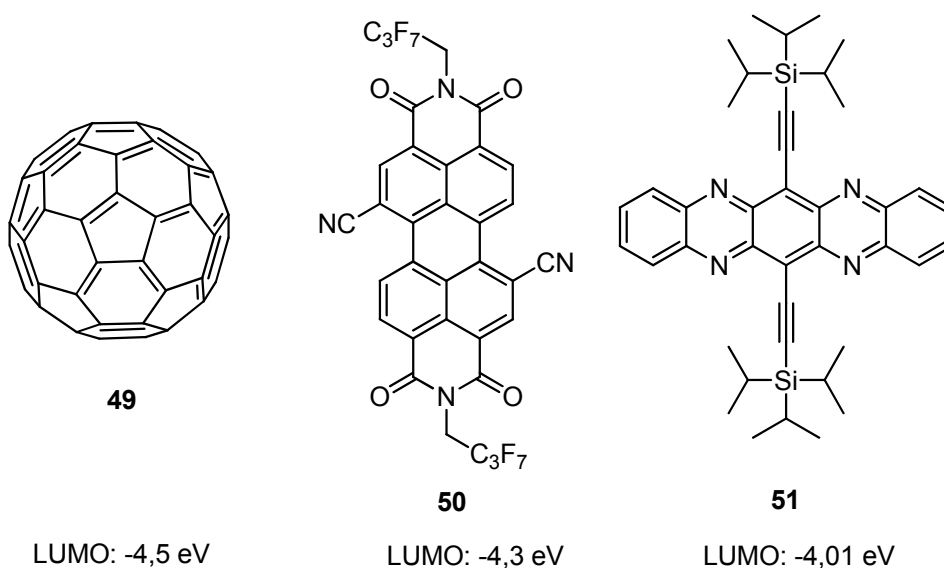
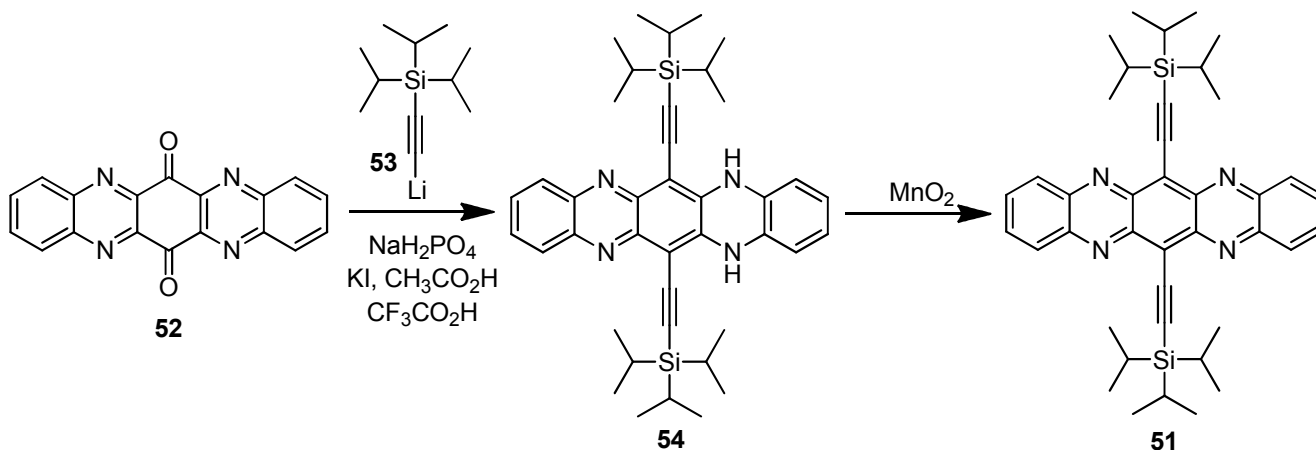


Abbildung 2.16: Strukturformeln von organischen n-Halbleitern, die im Transistor eine Ladungsträgerbeweglichkeit von über $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aufweisen. Die Orbitalenergien liegen mit -4,5 eV^[98], -4,3 eV^[99] und -4,01 eV^[100] unter der geforderten Grenze von -4 eV.

Dagegen kann *N,N*-1*H*,1*H*-Perfluorbutyldicyanoperylenecarboxydiimid (**50**) auch aus Lösung, z. B. durch Spin-Coating verarbeitet werden. Die aus Lösung prozessierten Filme weisen eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $0,15\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[101] auf. Einkristall-TFTs aus diesem Material zeigen hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten von $6\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen im Vakuum und $3\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, wenn der Transistor an Luft gemessen wurde^[102]. Somit sind mit dieser Substanzklasse n-Halbleiter zugänglich, die neben einer hohen Transportgeschwindigkeit für Elektronen auch eine hohe Luftstabilität aufweisen.

Auch das Tetraazaacen **51** kann aus Lösung verarbeitet werden, allerdings liefert es nur eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $3 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Aufgedampfte Filme zeigen dagegen

Beweglichkeiten von $1 - 3,3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[100]. Die Synthese von **51** erfolgt aus der Chinon-Vorläuferverbindung **52**, das mit Triisopropylsilylethynyl-Lithium **53** und darauf folgender Desoxygenierung zu der Dihydro-Verbindung **54** umgesetzt wird. Verbindung **54** wird danach zum Zielmolekül **51** oxidiert (Schema 2.13)^[103]. Somit stellen Chinon-Vorläuferverbindungen eine weitere Ausgangssubstanz dar, aus der die vollständig konjugierten Azaacene erhalten werden können.



Schema 2.13: Synthese von Tetraazaacenen **51** ausgehend von der Chinon-Vorläuferverbindung **52**.

Darüber hinaus wurden mit Halogenatomen substituierte Stickstoffheteroacene auf ihre Transistoreigenschaften untersucht. Beispiele für solche Verbindungen sind die Pentacen-Analoga **38** (Schema 2.9) und **55** (Abbildung 2.17). In Einkristall-Transistoren mit 5,7,12,14-Tetrachlor-6,13-diazapentacen (**38**) als n-Halbleiter konnte eine Mobilität von $3,39 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ gemessen werden^[104]. Dagegen zeigt Verbindung **55** im Gegensatz zu **38** eine deutlich geringere Elektronenbeweglichkeit von nur $0,09 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Allerdings konnten aufgrund der Lage der Orbitalenergien in diesem Material auch p-Halbleitereigenschaften nachgewiesen werden. Dabei betrug die Beweglichkeit der positiven Ladungsträger $0,08 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Um allerdings einen stabilen Elektronentransport zu erreichen, müsste in diesem Molekül die LUMO-Energie deutlich abgesenkt werden^[105].

Diese Betrachtungen zeigen, dass Stickstoffheteroacene interessante Verbindungen zur Herstellung von n-Halbleitern sind. Jedoch liegen die aktuell erreichbaren Mobilitäten deutlich unter den Beweglichkeiten, die für organische p-Halbleiter bereits erreicht werden können. Dies gilt auch für andere Klassen organischer n-Halbleiter, vor allem im Hinblick auf die Performance von aus Lösung prozessierten Schichten. Deshalb muss weitere

Entwicklungsarbeit geleistet und nach neuen Alternativen gesucht werden. Alternativen könnten einerseits die Entwicklung neuer organischer Halbleiter sein, andererseits könnten auch druckbare Metalloxide Verwendung finden. Letztere werden im folgenden Kapitel näher betrachtet.

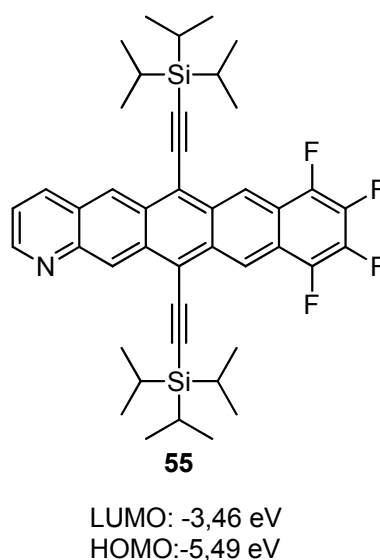


Abbildung 2.17: Strukturformel des fluorierten Stickstoffheteropentacen-Derivats **55**. Aufgrund der Lage der Orbitalenergien kann das Material sowohl als n- als auch als p-Halbleiter fungieren.

2.4 Metalloxid-Halbleiter für die Transistoranwendung

Druckbare n-halbleitende Metalloxide können eine Alternative zu organischen n-Halbleitern sein, da sie höhere Mobilitäten für den Elektronentransport aufweisen, luftstabil und häufig nicht giftig sind^[106]. Jedoch ist die Löslichkeit von Metalloxiden gering, sodass die Verarbeitung durch nasschemische Prozesse eine große Herausforderung darstellt. Prinzipiell werden zwei Ansätze verfolgt, um n-halbleitende Metalloxide aus Lösung zu verarbeiten.

Zum einen wird auf lösliche Precursoren zurückgegriffen, die z. B. durch Spin-Coating zu einer dünnen Schicht verarbeitet werden können und in einem darauf folgenden Ausheizschritt thermisch in den eigentlichen oxidischen Halbleiter überführt werden. Außerdem dient dieser Schritt auch der Entfernung von organischen Precursorresten, die den Ladungstransport behindern würden. Deshalb werden häufig Temperaturen von deutlich über 300°C benötigt, um funktionsfähige Halbleiterschichten zu generieren. Die auf diesem Weg hergestellten Filme zeigen häufig eine hohe Qualität und eine glatte Oberfläche. Nachteilig ist jedoch, dass die nötigen hohen Temperaturen die Auswahl an Substraten stark begrenzen und

die Verwendung von flexiblen Substraten, wie Polymerfolien oder Papier, nicht möglich ist. Somit wird mit Hilfe dieser Methode die Herstellung flexibler Bauteile nur möglich sein, wenn Vorläuferverbindungen entwickelt werden können, die sich bei deutlich niedrigeren Temperaturen ($< 250^{\circ}\text{C}$) zersetzen.

Zum anderen können Metalloxid-Nanopartikel-Dispersionen als Drucktinten verwendet werden. Der Vorteil davon ist, dass das halbleitende Metalloxid bereits in der Dispersion vorliegt und nicht erst durch einen thermischen Prozess generiert werden muss. Dadurch ist diese Form der Prozessierung kompatibel mit der Verwendung von flexiblen Substraten für die Bauteilherstellung, da bei niedrigen Temperaturen verarbeitet werden kann. Eine Herausforderung besteht allerdings in der Stabilisierung der Nanopartikel im Dispersionsmedium. Dazu müssen häufig zusätzliche Stabilisatormoleküle an die Partikeloberfläche angefügt werden. Jedoch sind diese Moleküle elektrische Isolatoren, weshalb ein zu hoher Anteil den Ladungstransport zwischen den Partikeln behindert und sich somit negativ auf die erreichbare Mobilität im Transistor auswirkt. Somit können Stabilisatormoleküle eine isolierende Schicht um die Partikel bilden, die den Ladungstransport zwischen den Partikeln negativ beeinflusst^[107]. Stabilisatoren können allerdings auch die Bildung und die Größe von Partikelagglomeraten in der Dispersion beeinflussen. Große Partikelagglomerate führen zu einer hohen Grenzflächenrauigkeit zwischen dem Dielektrikum und der halbleitenden Schicht, was zu Ladungsträgerfallen führt^[108]. Deshalb sind die Stabilisatormoleküle eine wichtige Stellschraube, die die erzielbare Mobilität auch positiv beeinträchtigen kann. Aus diesem Grund kommt dem Stabilisatoranteil und damit der Zusammensetzung einer Nanopartikel-Dispersion eine große Bedeutung zu, weil sie einen direkten Einfluss auf die Transistorleistung besitzen^[109]. Weiterhin können thermische Nachbehandlungsschritte die Transistoreigenschaften deutlich verbessern, denn der Ladungstransport in PartikelTransistoren ist durch die Anzahl der Korngrenzen bestimmt. Durch Sinterprozesse bei hohen Temperaturen können diese reduziert und damit die Mobilität deutlich gesteigert werden. In Abbildung 2.18 ist die Mobilität von Zinkoxid-Nanopartikel-Transistoren in Abhängigkeit von der Temperatur des thermischen Nachbehandlungsschritts gezeigt. Wie deutlich zu erkennen ist, steigt die Mobilität mit steigender Ausheiztemperatur an.

Die dafür nötigen hohen Temperaturen sind jedoch nicht mit der Verwendung von flexiblen Substraten vereinbar, weshalb es grundsätzlich nötig ist, diesen Prozess auf niedrige Temperaturen zu beschränken oder am besten ganz auf diesen zu verzichten. Dies zeigt, dass

Möglichkeiten entwickelt werden müssen, die die Verwendung von ZnO-Nanopartikel-Dispersionen bei niedrigen Prozesstemperaturen möglich machen.

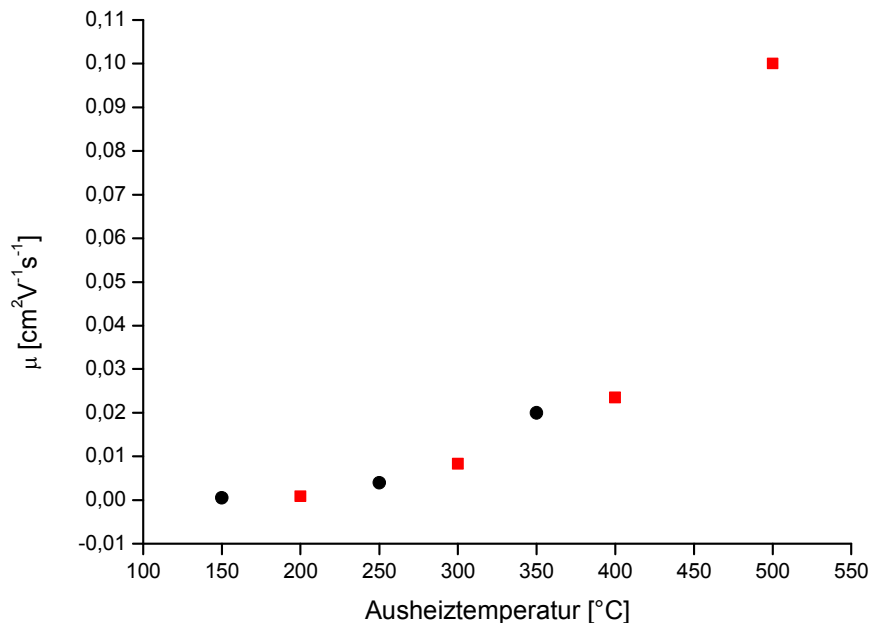


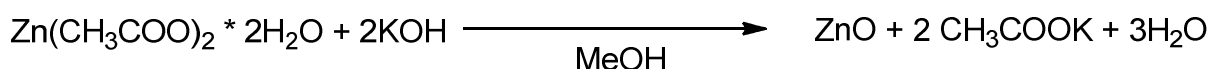
Abbildung 2.18: Die untersuchten ZnO-Nanopartikel-Schichten wurden alle durch Spin-Coating hergestellt. Die Ladungsträgermobilität nimmt in den ZnO-Nanopartikel-Transistoren mit steigender Ausheiztemperatur zu. Bei den Werten, die durch die schwarzen Punkte repräsentiert werden, handelt es sich um Partikelfilme, die vor dem Ausheizen mit KOH-Lösung behandelt wurden, um Stabilisatorreste zu entfernen^[110]. Bei den Mobilitäten, die durch die roten Quadrate dargestellt werden, wurden durch (3-Glycidyloxypropyl)-trimethoxysilan stabilisierte Partikel verwendet^[111].

2.4.1 Zinkoxid-Nanopartikel

Die Herstellung von Zinkoxid-Nanopartikel-Dispersionen kann beispielsweise aus Nanopartikel-Pulvern erfolgen. Nachteilig dabei ist jedoch, dass ein großer Aufwand betrieben werden muss, um die Partikel in eine stabile Dispersion zu überführen. Dazu werden meist aufwendige Mahlprozeduren und/oder weitere Ultraschallbehandlungen eingesetzt. Diese sind nötig, um die großen Partikelagglomerate, die in diesen Pulvern meist vorliegen, zu zerkleinern^[112]. Zudem müssen häufig erhebliche Mengen an Stabilisatoren verwendet werden, die die Stabilität der Dispersion garantieren und ein Ausfallen der Partikel verhindern. Deshalb ist es sinnvoll, anstelle von käuflich erwerblichen Nanopartikel-Pulvern Nanopartikel zu verwenden, die direkt aus der Synthese stammen. Dabei ist allerdings darauf zu achten, dass die bei der Synthese hergestellten Dispersionen von der bei der Herstellung

anfallenden Salzfracht befreit werden, da diese den Ladungstransport im Transistor behindern würde. Weiterhin sorgt das Entfernen der Reaktanden aus der Dispersion dafür, dass das Wachstum der Partikel und damit ihre Alterung gestoppt werden kann^[113]. Somit kommt der Reinigung der Dispersion eine große Bedeutung zu. Dieses Vorgehen bietet dann den Vorteil, dass auf zusätzliche Stabilisatoren verzichtet werden kann. Die Reinigung der Partikel kann beispielsweise über eine Abfolge von Fällungs- und Redispersionsvorgängen erfolgen. Dazu können verschiedene Fällungsmittel, wie z. B. langkettige Alkane, eingesetzt werden^[113-114]. Neben der Reinheit der Dispersion beeinflusst allerdings auch die Temperatur den Wachstumsprozess der Partikel, weshalb darauf geachtet werden muss, dass die Reinigung und Lagerung der Dispersion bei möglichst niedrigen Temperaturen erfolgt.

Die Synthese der ZnO-Nanopartikel kann beispielsweise durch die Umsetzung von Zinkacetat-Dihydrat in Methanol mit Kaliumhydroxid (KOH) erfolgen (Schema 2.14)^[115]. Nach Ende der Reaktionszeit können die Partikel durch weitere Basenzugabe ausgefällt und weiterverarbeitet werden.



Schema 2.14: Synthese von Zinkoxid-Nanopartikel aus Zinkacetat-Dihydrat in Methanol mit KOH.

Entscheidend für den Ladungstransport in ZnO-Nanopartikelschichten ist, dass die Partikel zumeist ungeordnet nebeneinander und übereinander vorliegen. Dadurch sind diese Schichten häufig sehr porös und durch viele Korngrenzen und Lücken zwischen den Partikeln gekennzeichnet. Der Ladungstransport von Partikel zu Partikel kann jedoch nur dort erfolgen, wo sich die Partikel berühren^[116]. Dort, wo die Partikel nicht in Kontakt stehen, kann keine Ladung transportiert werden (siehe Abbildung 2.19 a).

Deshalb muss eine Lösung gefunden werden, die die Zahl der Leitungspfade in einer solchen Nanopartikelschicht erhöht und somit den Ladungstransport und auch andere transistorrelevante Größen, wie die Anschaltspannung, das An/Aus-Verhältnis und die Schwellspannung, verbessert. Gleichzeitig soll die Herstellung der funktionalen Halbleiterschicht bei niedrigen Temperaturen erfolgen, damit der Prozess auch auf flexiblen Polymersubstraten angewendet werden kann. Als funktionale Binder, die diese Lücken zwischen den Nanopartikeln füllen und damit für einen zusätzlichen Ladungstransportweg

sorgen können, kommen sowohl Metalloxid-Precursoren als auch organische Halbleiter in Betracht (siehe Abbildung 2.19 b).

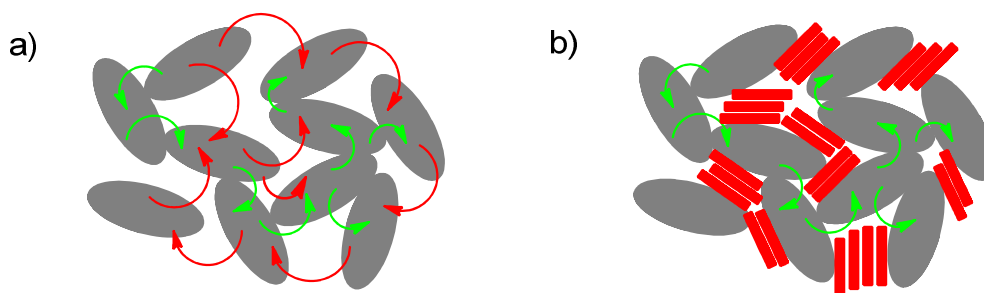


Abbildung 2.19: a) Schematische Darstellung einer ZnO-Nanopartikel-Schicht. Der Ladungstransport kann nur dort erfolgen, wo die Partikel aneinandergrenzen (grüne Pfeile). Stehen die Partikel jedoch nicht in direktem Kontakt, so kann zwischen ihnen der Transport nicht stattfinden (rote Pfeile). b) ZnO-Nanopartikel-Schicht, in der die Lücken durch ein n-halbleitendes Bindermolekül (rote Rechtecke) gefüllt sind. Diese sollen zusätzliche Ladungstransportpfade zwischen den Partikeln ermöglichen.

Bei den anorganischen Materialien sind dabei beispielsweise ZnO-Precursor-Materialien, wie Zinkacetat, als mögliche Kandidaten zu nennen. Wie in der Literatur^[117] angeführt ist, werden allerdings Temperaturen von über 250°C benötigt, um die unerwünschten organischen Rückstände zu entfernen und die hier eingesetzten Precursoren in das ZnO umzuwandeln, das dann die Lücken zwischen den Partikeln füllen soll. Dies zeigt, dass es wünschenswert ist, Nanopartikel einzusetzen, die einen möglichst geringen Anteil an organischen Additiven, wie Stabilisatoren etc., enthalten, und Bindermoleküle zu verwenden, die nicht erst durch eine thermische Nachbehandlung in ein elektronisch funktionsfähiges Material überführt werden müssen.

Ein Lösungsansatz für dieses Problem stellt die Verwendung organischer Halbleiter als funktionale Bindermoleküle zwischen den ZnO-Nanopartikeln dar. Dabei kann es sich sowohl um kleine Moleküle, als auch um Polymere mit halbleitenden Eigenschaften handeln. Beispielsweise konnte von Bubel et al.^[118] gezeigt werden, dass Perylen-Diimide dazu eingesetzt werden können, ZnO-Nanopartikel-Transistoren, die eine ohmsche Leitfähigkeit im Transistor zeigten, in einen n-Typ-Transistor umzuwandeln. Allerdings weisen die hergestellten Bauteile nur geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten von $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und ein niedriges An/Aus-Verhältnis von weniger als 10^3 auf. Dies zeigt, dass es nötig ist, neben geeigneten ZnO-Nanopartikeln auch auf die Eigenschaften der Nanopartikel abgestimmte organische Halbleiter zu entwickeln, die den Ladungstransport zwischen den Partikeln unterstützen und die Transistoreigenschaften verbessern.

3 Aufgabenstellung

Wie die Betrachtungen zeigen, ist besonders im Bereich der druckbaren n-Halbleiter, sowohl bei den organischen als auch bei den Metalloxid-Halbleitern, noch ein großer Entwicklungsbedarf vorhanden. Dennoch scheinen Metalloxid-Nanopartikel eine gute Alternative zu organischen n-Halbleitern darzustellen, da sie ebenfalls durch nasschemische Prozesse verarbeitet werden können und darüber hinaus im Vergleich zu organischen n-Halbleitern hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigen. Da jedoch Metalloxidnanopartikel ungeordnet in der halbleitenden Schicht vorliegen und die zwischen ihnen vorhandenen Lücken den Ladungstransport behindern, ist es nötig, den Ladungstransport weiter zu verbessern. Deshalb ist es das Ziel dieser Dissertation, Substanzen zu entwickeln, die die Lücken zwischen den ZnO-Nanopartikeln füllen können und den Ladungstransport positiv beeinflussen. Da Zinkoxid unter den binären Metalloxiden zu den am besten geeigneten für die Transistoranwendung zählt^[8], werden Zinkoxid-Nanopartikel als anorganische Halbleiterkomponente verwendet.

Die zu entwickelnden funktionalen Binder-Moleküle müssen verschiedenen Anforderungen genügen. Sie sollten sich flach auf die Oberfläche der Partikel anlagern und von dort aus Molekülstapel bilden können, um zusätzliche Leitungspfade zwischen den Partikeln zu erschließen. Außerdem sollten sie sich auf der Oberfläche chemi- oder physisorbieren lassen, eine hohe Oxidationsstabilität aufweisen und löslich sein, damit eine Verarbeitung durch Spin-Coating oder Drucken möglich ist. Des Weiteren ist entscheidend, dass die LUMO-Energie der Bindermoleküle auf die Energie der Leitungsbandkante der eingesetzten Nanopartikel abgestimmt ist, damit ein möglichst barrierefreier Ladungstransport zwischen der organischen und der anorganischen Komponente gewährleistet werden kann (siehe Abbildung 3.1). Außerdem sollte der organische Halbleiter, wie die ZnO-Nanopartikel auch, n-halbleitende Eigenschaften besitzen. Daraus folgt, dass eine LUMO-Energie von unter -4 eV des organischen Halbleiters zur Sicherstellung eines stabilen Elektronentransports wünschenswert ist (vergleiche Kapitel 2.1.2).

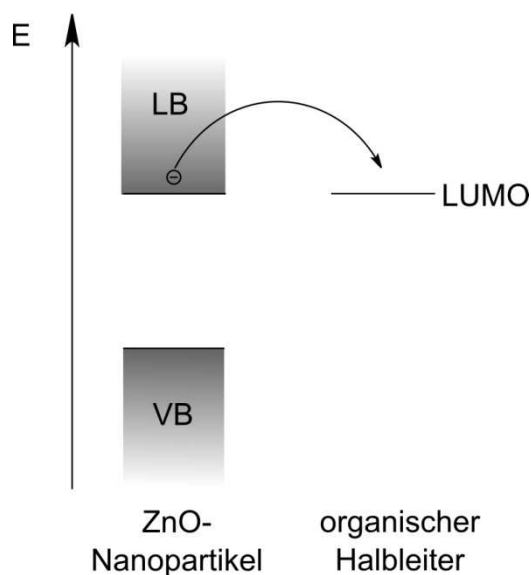


Abbildung 3.1: Angestrebte relative energetische Lage der Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel und der LUMO-Energie der organischen Bindermoleküle. Idealerweise sind diese Energien identisch, da sonst bei dem Übergang des Ladungsträgers vom Partikel auf den organischen Halbleiter und umgekehrt diese Differenz als Energiebarriere überwunden werden müsste. Für einen guten Ladungstransport muss also die Energiedifferenz möglichst klein sein.

Eine Molekülklasse, die diese Anforderungen erfüllt, stellt die Klasse der Stickstoffheteroacene dar (vergleiche Abbildung 3.2). Vor allem kommen für diese Anwendung die in Kapitel 2.3.2.1 diskutierten Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41** und Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **44** in Betracht. Als kondensierte aromatische Verbindungen sollten sie sich flach auf die Oberfläche anlagern und Molekülstapel bilden können, dabei sollte das freie Elektronenpaar des Stickstoffs die Adsorption auf der Oberfläche unterstützen. Zusätzlich erniedrigen die Stickstoffatome die Oxidationsempfindlichkeit.

Basierend auf der Molekül-Grundstruktur aus Abbildung 3.2 können drei Möglichkeiten abgeleitet werden, die zur Anpassung der LUMO-Energie an die Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel verfolgt werden können. Zum einen kann durch geeignete terminale Substituenten R (rot) die LUMO-Energie eingestellt werden. Zudem können die terminalen Substituenten R auch dazu eingesetzt werden, löslichkeitsvermittelnde Gruppen und/oder Substituenten an das Molekülgrundgerüst anzufügen, die eine chemische Anbindung an die Partikel ermöglichen.

Zum anderen kann die Anpassung der LUMO-Energie auch durch das Einbringen von Stickstoffatomen in die Acen-Grundstruktur der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41** erfolgen (blaue

Kreise, Abbildung 3.2), wobei die LUMO-Energie durch die Anzahl der Stickstoffatome gezielt eingestellt werden kann.

Des Weiteren bietet das Anfügen weiterer elektronenziehender Substituenten X an das Acen-Rückgrat die Möglichkeit zur weiteren Feineinstellung der LUMO-Energie.

Aufgrund dieser Variationsmöglichkeiten in der Molekülstruktur der Stickstoffheteroacene **41** und **44** und der damit verbundenen Möglichkeit, die Orbitalenergien auf das System maßzuschneidern, sind Stickstoffheteroacene interessante Verbindungen, um ihr Potenzial als funktionale Bindermoleküle in ZnO-Nanopartikel-Transistoren zu untersuchen. Ziel dieser Arbeit ist es somit, Stickstoffheteroacene basierend auf den Designkonzepten aus Abbildung 3.2 herzustellen, die den oben genannten Anforderungen genügen und ihre physikalischen Eigenschaften auf die Zinkoxid-Nanopartikel anzupassen. Weiterhin soll ihr Potential für den Einsatz als funktionale Binder in Kombination mit ZnO-Nanopartikeln analysiert werden.

Die dazu nötigen Stabilitätsuntersuchungen wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in Kooperation mit dem Arbeitskreis Organische Strukturanalytik (Fachbereich Chemie der TU Darmstadt) unter der Leitung von Prof. Dr. Thiele durchgeführt.

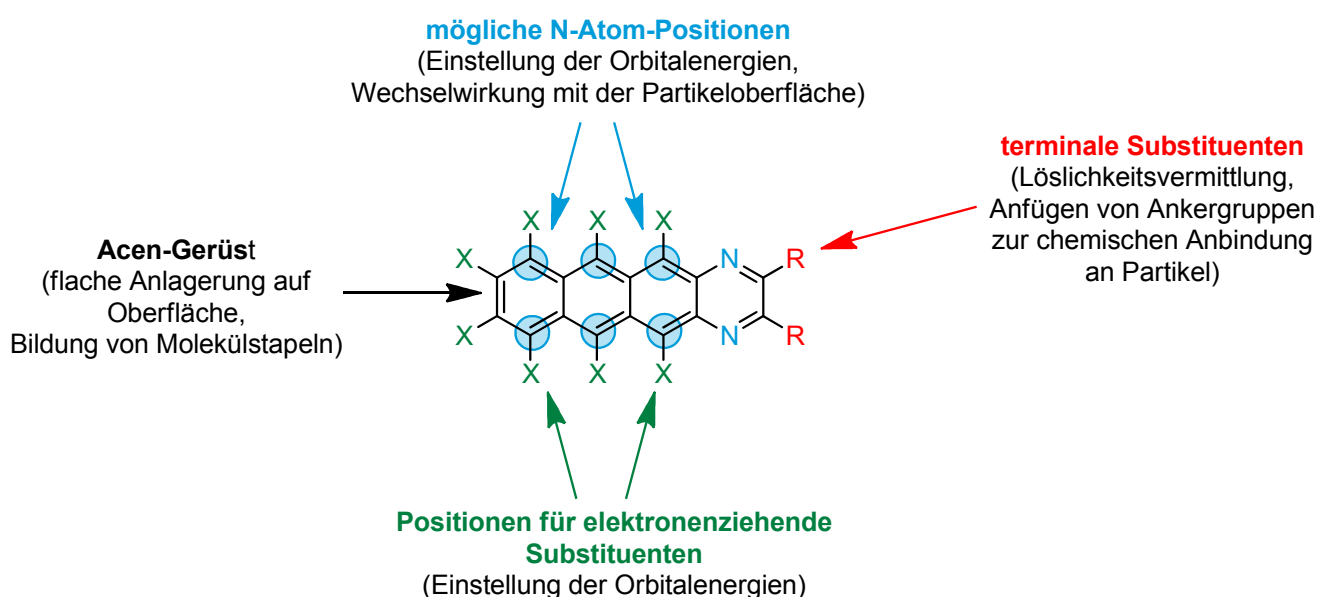


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der verfolgten Design-Konzepte zur Anpassung der Zielverbindungen an die ZnO-Nanopartikel. Die markierten Positionen stellen die Variationsmöglichkeiten an der Grundstruktur dar, die zur Einstellung der Materialeigenschaften verwendet werden können.

Basierend auf den in Kapitel 2.4 angeführten Überlegungen besteht eine weitere Aufgabe dieser Dissertation in der Herstellung von ZnO-Nanopartikel-Dispersionen, die eine möglichst

hohe Reinheit bei ausreichender Stabilität der Dispersion besitzen. Dies dient dazu, einen möglichst ungehinderten Ladungstransport und niedrige Prozesstemperaturen zu ermöglichen.

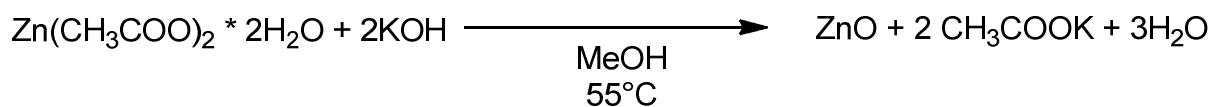
Die elektrische Charakterisierung der anorganischen und organischen Halbleiter und die Untersuchung des Einflusses der organischen Halbleiter auf die ZnO-Transistoren erfolgte in Kooperation mit dem Arbeitsgebiet Elektronische Materialeigenschaften (Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt), unter der Leitung von Prof. Dr. von Seggern.

Im Folgenden wird zuerst auf die Synthese und Reinigung der ZnO-Nanopartikel eingegangen. Danach erfolgt die Beschreibung der Synthese der funktionalen Binder einschließlich ihrer chemischen und physikalischen Charakterisierung. Im letzten Teil dieser Dissertation werden dann die Auswirkungen des auf die ZnO-Nanopartikel optimierten Stickstoffheteroacens auf die Transistorleistung der Nanopartikel diskutiert.

4 Die Zinkoxid-Nanopartikel-Dispersion

Aufgrund der unter 2.4.1 genannten Vorteile wurden für die in dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen die ZnO-Partikel selbst hergestellt und aufgereinigt.

Die Synthese der ZnO-Nanopartikel basierte auf der klassischen Reaktion von Zinkacetat-Dihydrat in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung^[115]. Bei dem verwendeten Syntheseprozess wurden 5 Äquivalente Zinkacetat-Dihydrat in 35 mL Methanol suspendiert, auf 55°C temperiert und dann wurde 1 Äquivalent gemörsertes KOH hinzugefügt (Schema 4.1). Die Mischung rührte 40 Minuten bei dieser Temperatur, wobei eine klare Lösung entstand. Anschließend wurden die Partikel durch Zutropfen einer 6,1 M Lösung von KOH in Methanol ausgefällt. Danach wurden die Partikel 35 Minuten lang bei 0°C gerührt, um den Wachstumsprozess zu stoppen.



Schema 4.1: Synthese der Zinkoxid-Nanopartikel aus Zinkacetat-Dihydrat in Methanol mit KOH. Die Partikel wurden nach der Reaktion ausgefällt und weiter gereinigt.

Um die bei der Reaktion gebildeten Salze zu entfernen, wurden die ausgefällten Partikel bei 6000 Umdrehungen pro Minute (rpm) für 30 Minuten zentrifugiert und die überstehende methanolische Lösung durch sauberes Methanol ersetzt. Danach wurden die Partikel im Ultraschallbad redispergiert und wieder zentrifugiert. Anschließend wurde das überstehende Methanol entfernt und durch frisches Methanol ersetzt. Damit war der zweite Waschzyklus der Partikel beendet. Für die Herstellung aller weiteren Partikel-Dispersionen wurden die Partikel aus dem zweiten Waschzyklus verwendet.

Zur Herstellung gereinigter ZnO-Nanopartikel in Methanol wurden die Partikel aus dem zweiten Waschzyklus noch weitere zwei Mal mit Methanol durch Redispergieren und Zentrifugieren gewaschen. Die erhaltene Dispersion war einige Tage stabil und die Partikel konnten leicht im Ultraschallbad redispergiert werden. Der Fortschritt des Reinigungsprozesses wurde mittels der thermogravimetrischen Analyse überprüft. Dazu wurde nach dem

Fällen der Partikel und jedem weiteren Waschvorgang jeweils eine Probe der Dispersion entnommen und bei 100°C im Trockenschrank getrocknet, um das Methanol und Wasser zu entfernen. Das Ergebnis der TGA-Untersuchung ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

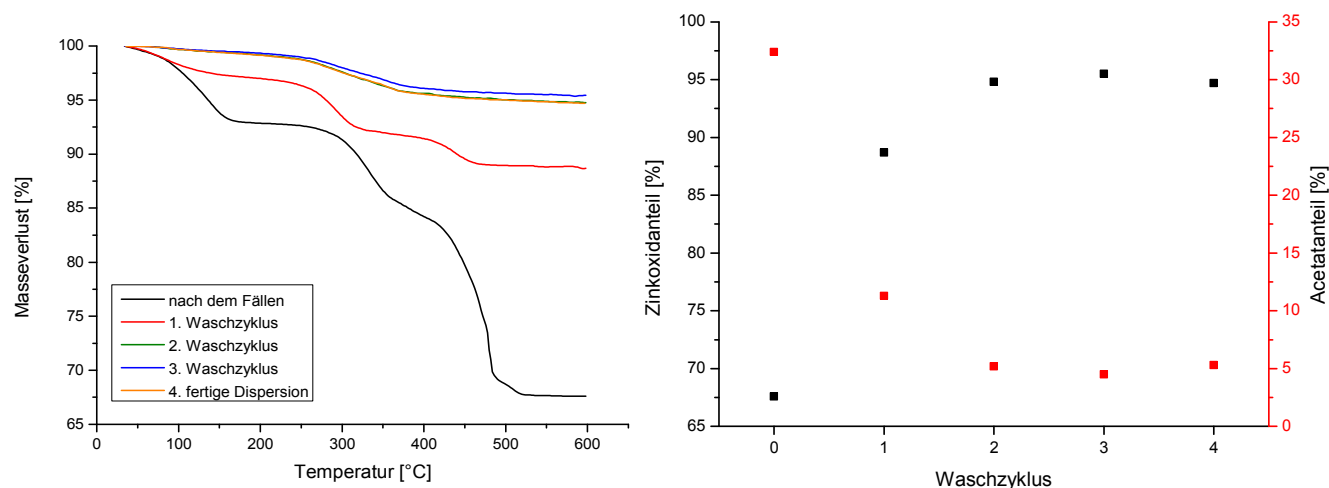


Abbildung 4.1: Thermogravimetrische Untersuchung des Waschprozesses zur Herstellung der methanolischen ZnO-Nanopartikel-Dispersion. Links: TGA-Kurven der nach der Partikelfällung und nach jedem Reinigungsschritt entnommenen Proben. Rechts: Auftragung des Zinkoxidanteils (schwarz) und des organischen Anteils (blau) in Abhängigkeit von den Waschzyklen. Wie deutlich zu erkennen ist, wird ein Plateau erreicht, das darauf hindeutet, dass eine weitere Reinigung der Partikel durch zusätzliche Waschvorgänge mit Methanol nicht möglich ist.

Die Waschvorgänge dienen vor allem dazu, die an der Reaktion beteiligten Komponenten Zinkacetat, KOH und das gebildete Kaliumacetat zu entfernen. Deshalb steigt der Zinkoxidanteil von ca. 68% nach der Fällung der Partikel bis auf ca. 95% nach dem zweiten Waschzyklus stark an. Danach kommt es allerdings nicht zu einer weiteren Erhöhung dieses Anteils. Dieser Restgehalt kann auf oberflächengebundene Acetatgruppen zurückgeführt werden^[114]. Diese Vermutung wird durch die ATR-Infrarot-Spektroskopie und TGA-MS-Untersuchungen an Luft bestätigt. Das Infrarot-Spektrum der bei 100°C getrockneten methanolischen Zinkoxid-Probe zeigt die für die Acetat-Gruppen charakteristischen Banden (siehe Abbildung 4.2 und Tabelle 4.1)^[119].

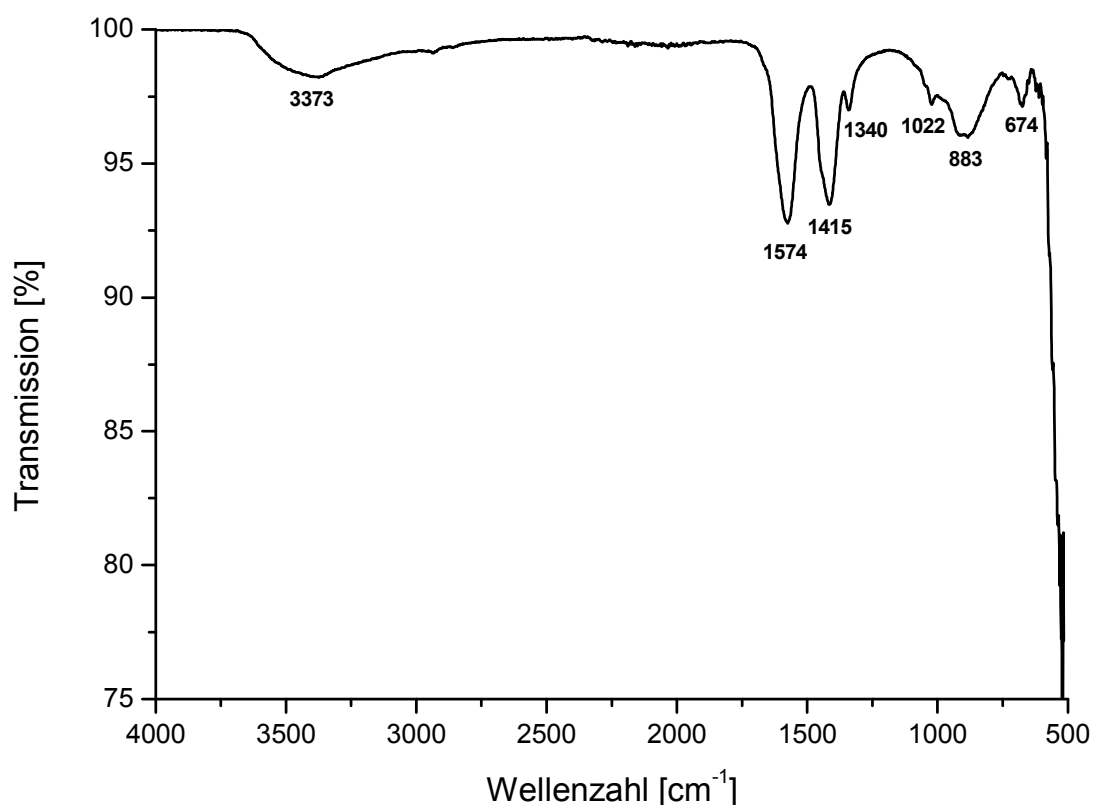


Abbildung 4.2: ATR-Infrarot-Spektrum der getrockneten ZnO-Nanopartikel aus der methanolischen Dispersion.

Tabelle 4.1: Zuordnung der Banden des ATR-IR-Spektrums der ZnO-Nanopartikel aus der methanolischen Dispersion.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
3373	(O-H) Streckschwingung in adsorbiertem Wasser und Oberflächen OH-Gruppen ^[119]
1574	(COO-) antisymmetrische Valenzschwingung ^[119]
1415	(COO-) symmetrische Valenzschwingung und (CH) Deformationsschwingung in CH_3 ^[119]
1340	(CH) symmetrische Deformationsschwingung in CH_3 ^[119]
1022	(C-O) Streckschwingung ^[120]
883 - 674	(C-H) out of plane Biegeschwingung ^[120]

Zudem zeigen die TGA-MS-Untersuchungen (Abbildung 4.3) eine Zersetzungsstufe zwischen 300°C und 400°C, die auf die Zersetzung der oberflächengebundenen Acetat-Gruppen zurückgeführt werden kann^[120]. Bei dieser Zersetzungsstufe kann im Massenspektrum nur CO_2 detektiert werden, welches durch die Oxidation der oberflächengebundenen Acetatgruppen entsteht. Eine weitere Bestimmung des Acetatgehaltes erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse. Unter der Annahme, dass der dabei gemessene Kohlenstoffgehalt

ausschließlich durch die an die Oberfläche gebundenen Acetat-Gruppen hervorgerufen wird, kann der erwartete Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt berechnet werden.

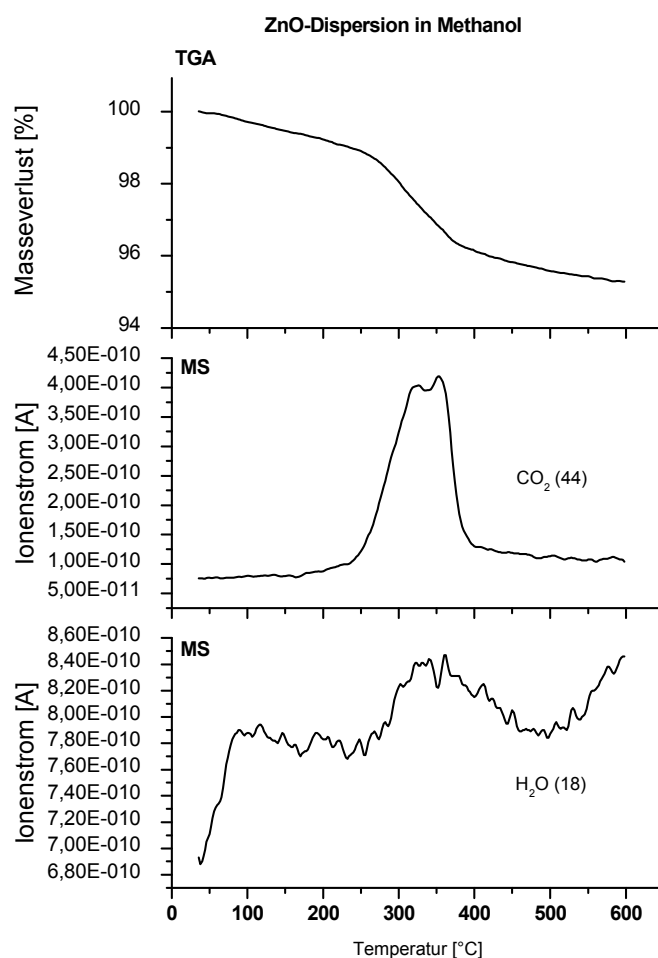


Abbildung 4.3: TGA-MS-Untersuchung der methanolischen Dispersion. Bei der Temperaturstufe zwischen 300°C und 400°C ist nur ein Ionenstrom für CO_2 und nicht für Wasser messbar. Daraus lässt sich schließen, dass der Masserverlust maßgeblich durch die Oxidation der an die Oberfläche gebundenen Acetat-Gruppen zustande kommt.

In Tabelle 4.2 sind die berechneten und die gemessenen Werte aufgeführt. Beim Vergleich der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass der tatsächlich bestimmte Wasserstoffgehalt etwas höher liegt als der erwartete. Dies kann damit erklärt werden, dass sich auf der Oberfläche der ZnO-Partikel neben den Acetat-Gruppen auch OH-Gruppen befinden, die ebenfalls zum Wasserstoffgehalt der Probe beitragen (siehe auch Abbildung 4.2). Jedoch scheint der Gehalt so gering zu sein, dass er in der TGA-MS nicht nachgewiesen werden kann. Wird dies berücksichtigt, kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse der thermogravimetrischen und der Elementaranalyse gut übereinstimmen und deshalb davon ausgegangen werden kann,

dass die oberflächengebundenen Acetatgruppen die einzige organische Verunreinigung in den methanolischen ZnO-Partikeldispersionen darstellen. Die Acetatgruppen verbleiben somit an der Oberfläche der Partikel und stabilisieren sie in der Dispersion. Deshalb kann durch zusätzliche Waschvorgänge mit Methanol die Reinheit der Partikel nicht weiter gesteigert werden.

Tabelle 4.2: Vergleich des Zinkoxidgehalts, der mittels TGA bestimmt wurde, mit dem, der aus der Elementaranalyse berechnet wurde. Für die Berechnung der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalte, die aus den oberflächengebundenen Acetatgruppen resultieren, wird davon ausgegangen, dass der gemessene Kohlenstoffgehalt nur durch die Acetatreste hervorgerufen wird. Weiterhin wird verwendet, dass der C-, O- und H-Gehalt im Acetatrest 40,67%, 54,24% bzw. 5,08% beträgt.

C-Gehalt gemessen [%]	O-Gehalt berechnet [%]	H-Gehalt berechnet [%]	H-Gehalt gemessen [%]	Zinkoxidgehalt laut Elementaranalyse [%]	Zinkoxidgehalt laut TGA [%]
1,762	2,350	0,220	0,520	95,37	95,29
1,797	2,396	0,224	0,521	95,29	95,29

Daraus folgt, dass eine weitere Methode gefunden werden muss, um die Reinheit der ZnO-Partikel-Dispersion weiter zu steigern.

Die Dialyse ist eine klassische Methode, um Verunreinigungen aus Partikel-Dispersionen zu entfernen. Sie wurde bereits auf ZnO-Nanopartikel angewendet, wobei die Dialyse in diesem Fall gegen Ethanol erfolgte. Es konnte gezeigt werden, dass der Acetatgehalt durch dieses Vorgehen reduziert werden kann, jedoch wird der Restgehalt an Acetatgruppen in dieser Veröffentlichung nicht bestimmt^[119]. Da jedoch in den vorangegangenen Analysen gezeigt werden konnte, dass die Reinheit der Partikel beim Waschen mit Methanol an eine Grenze stößt, ist es sinnvoll, an Stelle von alkoholischen Lösungsmitteln ein anderes Lösungsmittel zur weiteren Reinheitssteigerung zu verwenden. Deshalb wurden die Partikel in der vorliegenden Arbeit gegen destilliertes Wasser dialysiert. Zur Herstellung der wässrigen Zinkoxid-Dispersion wurden die Partikel nach dem zweiten Waschzyklus in 30 mL Methanol dispergiert und dann in einen Dialyseschlauch der Firma Roth (ZelluTrans, Nominale Filtrierleistung 6000, MWCO:8000-10000) gefüllt und gegen destilliertes Wasser dialysiert. Währenddessen wurde der Fortschritt der Dialyse durch die Messung des elektrischen Leitwertes der wässrigen Phase bestimmt (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Entwicklung des Leitwertes während der Dialyse. Der Leitwert steigt bei der Dialyse der Partikel, die direkt nach der Fällung dialysiert werden, deutlich stärker an als bei den Partikeln, die erst nach dem zweiten Waschzyklus dialysiert werden. Der Grund dafür ist, dass durch die beiden Waschvorgänge die Verunreinigungen wie Zinkacetat, Kaliumacetat und KOH bereits entfernt wurden und somit nur noch die oberflächengebundenen Acetatreste als Verunreinigung vorhanden sind.

Zeit	Leitwert [μS] (Dialyse nach 2. Waschzyklus)	Zeit	Leitwert [μS] (Dialyse nach Fällung)
10 min	8	10 min	175
16 h	49	5 h	2210
17 h	49 (Wasser gewechselt)	19 h	2220 (Wasser getauscht)
18 h	6	24 h	165
		28 h	200 (Wasser getauscht)
		43 h	138 (Wasser getauscht)
		47 h	36
		52 h	77

Dieser steigt, wie erwartet, mit dem Fortschreiten der Dialyse an. Dabei wurde festgestellt, dass es von entscheidender Bedeutung ist, dass die Partikel-Dispersion aus dem zweiten Waschzyklus verwendet wird. Nur mit dieser Dispersion kam es zu einer weiteren Reinheitssteigerung der Partikel. Laut TGA konnte durch die Dialyse der Zinkoxidanteil auf 97,4% gesteigert werden. Damit beträgt der Anteil an Verunreinigungen nur noch 2,6%. Somit wurde der Anteil an oberflächengebundenen Acetatgruppen im Vergleich zu der methanolischen Dispersion fast halbiert. Dies zeigt sich auch in dem ATR-IR-Spektrum einer bei 100°C getrockneten Probe der ZnO-Nanopartikel aus der wässrigen Dispersion (Abbildung 4.4). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die relativen Intensitäten der Acetatbanden bei 1556 cm^{-1} und 1411 cm^{-1} in der Probe der ZnO-Nanopartikel aus der wässrigen Dispersion im Vergleich zu den ZnO-Partikeln aus der methanolischen Dispersion verändert haben.

Dieses Ergebnis zeigt sich weiterhin in der Elementaranalyse dieser Probe. Im Vergleich zu den gereinigten Partikeln der methanolischen Dispersion liegt der bestimmte Kohlenstoffanteil mit 0,333% bzw. 0,340% (Tabelle 4.4) deutlich unter dem, der für die methanolische Probe bestimmt wurde (1,762% bzw. 1,797% Tabelle 4.2). Dies zeigt, dass die Dialyse der Partikel aus dem zweiten Waschzyklus gegen destilliertes Wasser eine effiziente Methode darstellt, um hochreine ZnO-Nanopartikel-Dispersionen herzustellen. Die Dispersion war einige Tage stabil, die Partikel sedimentierten nur langsam und ließen sich durch eine Behandlung im Ultraschallbad gut redispergieren.

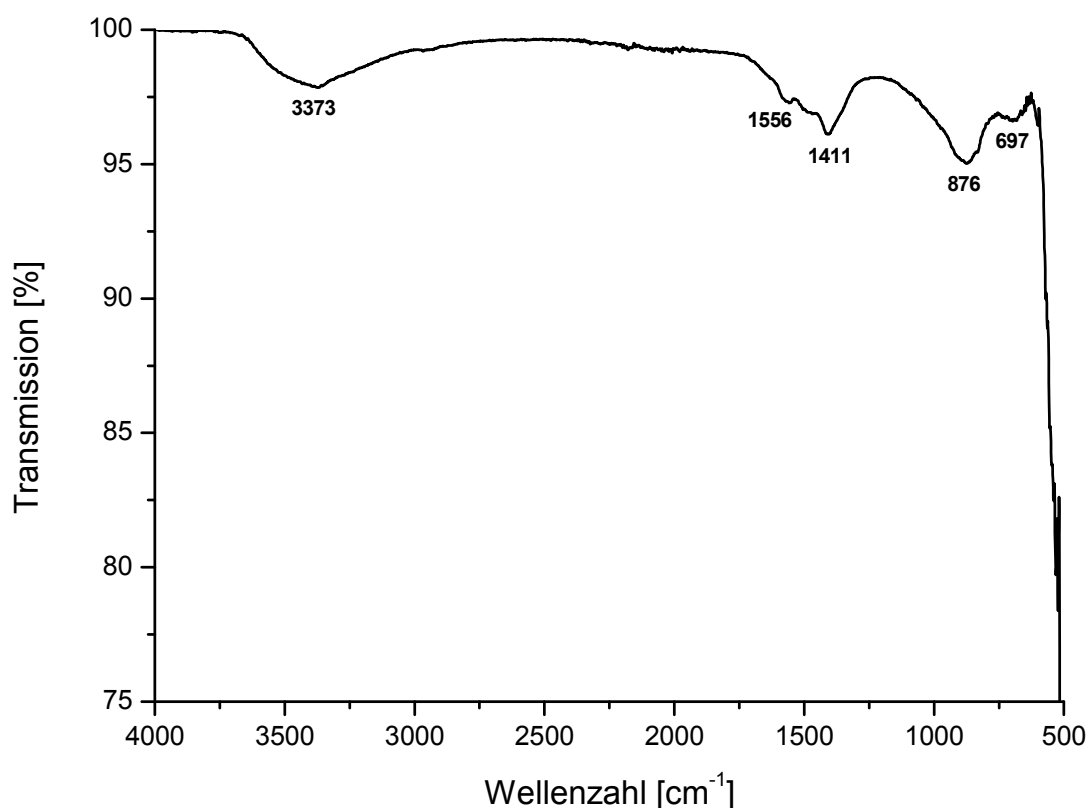


Abbildung 4.4: ATR-Infrarotspektrum der ZnO-Nanopartikel aus der wässrigen Dispersion getrocknet bei 100°C.

Tabelle 4.4: Berechnung des Zinkoxidgehaltes der Partikel aus der wässrigen Dispersion. In der Elementaranalyse kann ein deutlich geringerer Kohlenstoffgehalt bestimmt werden, aus dem ein im Vergleich zu den Partikeln der methanolischen Dispersion höherer ZnO-Anteil bestimmt werden kann. Dieser Befund stimmt mit dem Ergebnis der TGA überein.

C-Gehalt gemessen [%]	O-Gehalt berechnet [%]	H-Gehalt berechnet [%]	H-Gehalt gemessen [%]	Zinkoxidgehalt laut Elementaranalyse [%]	Zinkoxidgehalt laut TGA [%]
0,333	0,444	0,042	0,371	98,85	97,42
0,340	0,453	0,042	0,371	98,84	97,42

Wird dagegen die Dispersion, die direkt nach der Fällung der Partikel erhalten wird, in der Dialyse eingesetzt, kann ein erheblicher Masseverlust in der TGA festgestellt werden (Abbildung 4.5). Der bestimmte Zinkoxidgehalt liegt hier nur bei 75,5% (rote Kurve). Dieser hat sich zwar im Vergleich zu der Probe, die direkt nach der Fällung entnommen wurde und 67,6% betrug (schwarze Kurve), erhöht, ist aber nicht in dem erwünschten Bereich von über 95%. Des Weiteren steigt der gemessene Leitwert der Lösung viel stärker im Vergleich zu der

Dialyse, bei der die Partikel nach dem zweiten Waschzyklus eingesetzt werden (Tabelle 4.3). Das liegt daran, dass die Salzfracht, die aus der Partikelsynthese stammt, hier noch nicht entfernt wurde und diese deshalb die Leitfähigkeit der wässrigen Phase stärker beeinträchtigt.

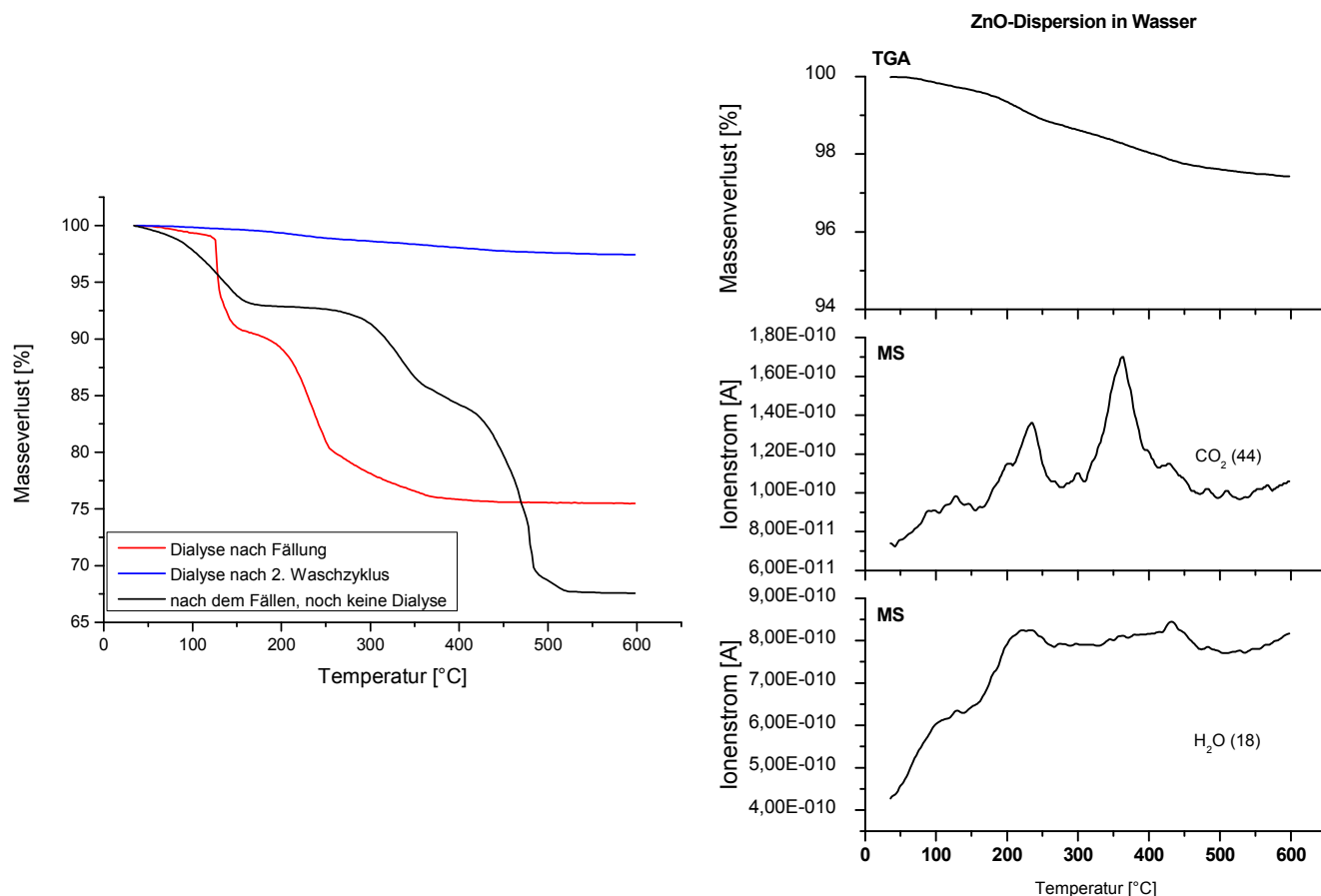


Abbildung 4.5: Links: Vergleich der TGA-Messungen der Partikel nach der Fällung, jedoch vor der Dialyse (schwarze Kurve), mit den Messungen der Partikel, die direkt nach der Fällung dialysiert wurden (rote Kurve) und den Partikeln, die erst nach dem zweiten Waschzyklus dialysiert wurden (blaue Kurve). Trotz deutlich größerer Dialysedauer kann bei den Partikeln der roten Kurve nicht die Reinheit der Partikel der blauen Kurve erreicht werden. Rechts: TGA-MS-Messung der bei 100°C im Trockenschrank getrockneten Partikel, die nach dem zweiten Waschzyklus dialysiert wurden.

Jedoch kann die Dialyse nicht bis zur vollständigen Entfernung der Acetatgruppen ausgereizt werden. Denn wird die Dialysedauer zu stark erhöht, können die Partikel nicht mehr von den verbleibenden Acetatgruppen stabilisiert werden und die Partikel fallen aus (Abbildung 4.6).



Abbildung 4.6: Sedimentierte Partikel nach einer Dialysezeit, die mehr als 18 Stunden betrug.

Die TEM-Aufnahmen der ZnO-Nanopartikel der methanolischen und der wässrigen Dispersion (Abbildung 4.7) zeigen beide, dass in den Dispersionen einzelne Nanopartikel, aber vor allem auch große Partikelagglomerate vorliegen. Das TEM-Bild der wässrigen Dispersion lässt vermuten, dass die ZnO-Nanopartikel eine ellipsoide Form besitzen mit einer Länge, die zwischen 12 nm und 38 nm variiert. Zur Bestimmung der mittleren Partikellänge wurden 76 Einzelpartikel ausgemessen und gemittelt. Die so ermittelte mittlere Länge der Partikel betrug 19 nm.

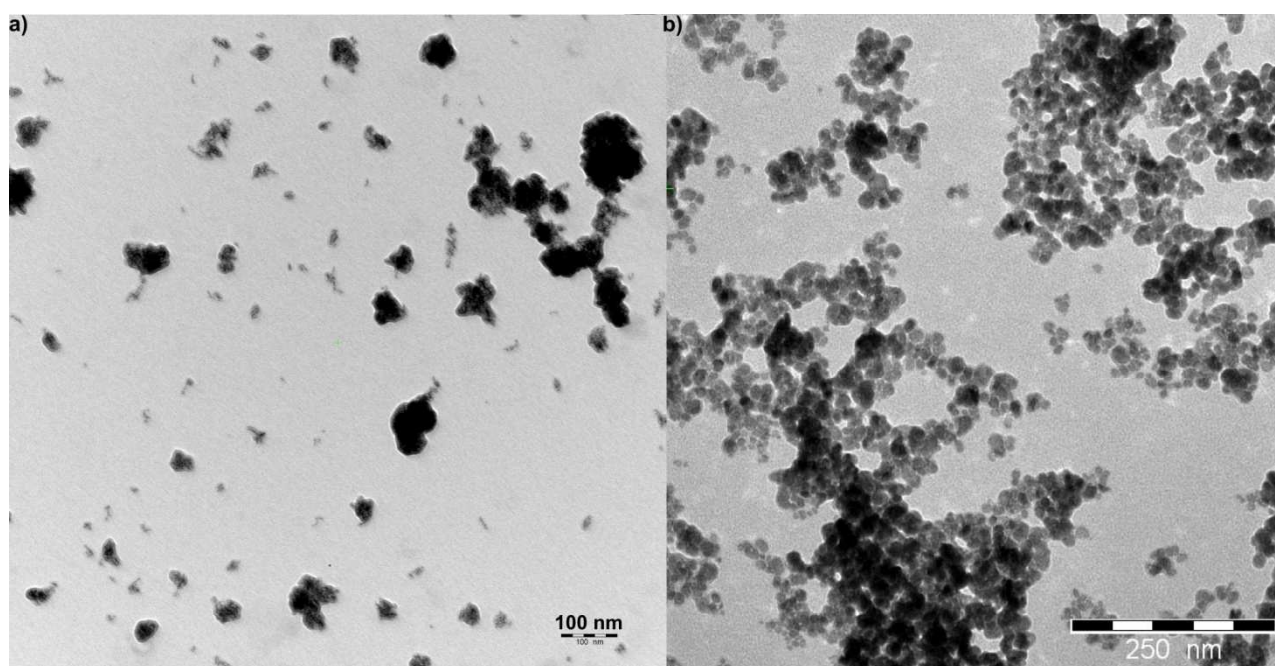


Abbildung 4.7: TEM-Aufnahme der ZnO-Nanopartikel in a) methanolischer Dispersion und b) in wässriger Dispersion.

Dagegen sind die Größe und Form der Partikel aus der methanolischen Dispersion aus dem TEM-Bild nur schwer abzuschätzen. Deshalb wurden diese Partikel auch mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht (siehe Abbildung 4.8)^[121]. Diese Bilder zeigen, dass die Partikel stäbchenförmig sind und eine abgeschätzte Partikellänge von 45 nm und eine Breite von ca. 10 nm besitzen.

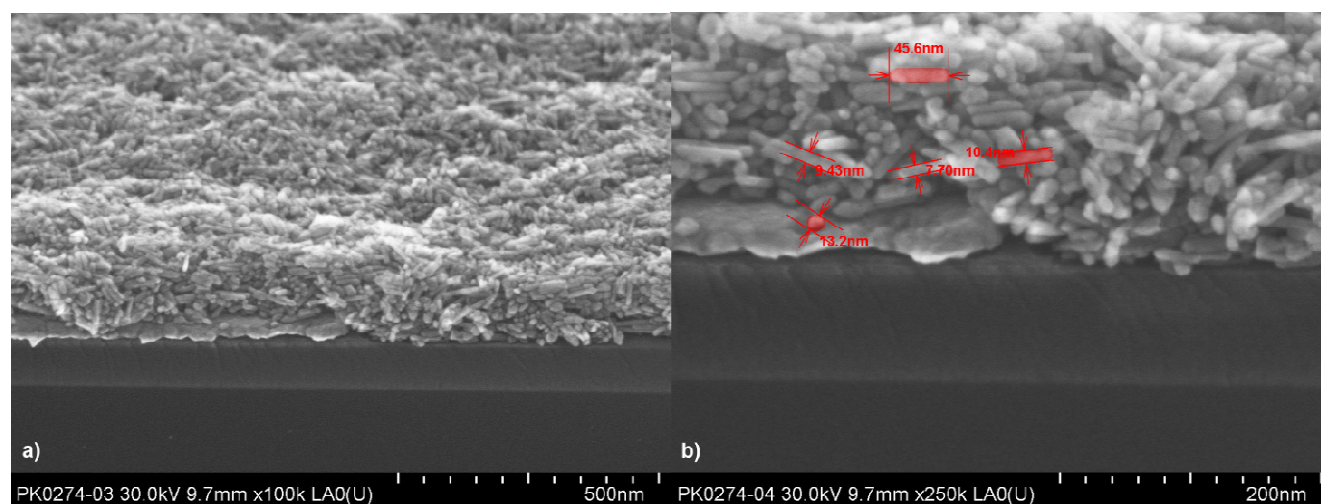


Abbildung 4.8: REM-Aufnahme einer Schicht aus ZnO-Nanopartikeln aus der methanolischen Dispersion. a) größerer Ausschnitt der Partikelschicht. b) Vergrößerung der Ansicht mit Messung der Partikellänge und Breite.

Außerdem wäre eine Dispersion der ZnO-Nanopartikel in weiteren organischen Lösungsmitteln wünschenswert, da dies ein gemeinsames Verarbeiten der Zinkoxid-Nanopartikel mit den organischen Bindermolekülen ermöglichen würde. Deshalb wurde die Dispergierbarkeit der Partikel in Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran (THF, HPLC-grade) und Toluol untersucht. Dazu wurden die aus dem zweiten Waschzyklus erhaltenen vorgereinigten Partikel zentrifugiert und die überstehende Lösung durch das gewünschte organische Lösungsmittel ersetzt und anschließend darin redispergiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, um sicherzustellen, dass das Methanol vollständig durch das gewünschte Lösungsmittel ausgetauscht wurde. Die Ergebnisse der Dispergierversuche sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Außer im Fall von Toluol konnte für alle untersuchten Lösungsmittel eine Partikel-Dispersion hergestellt werden.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Dispergierversuche mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	stabile Dispersion	langsame Sedimentation	Redispergieren möglich
Chloroform	+	+	+
Dichlormethan	+	+	+
Tetrahydrofuran	+	–	+
Toluol	–	–	–

Die aufgenommenen ATR-IR-Spektren der in THF (schwarze Kurve), Dichlormethan (rote Kurve) und Chloroform (blaue Kurve) hergestellten Dispersionen weisen alle die für die oberflächengebundenen Acetat- und OH-Gruppen typischen Banden auf (Abbildung 4.9).

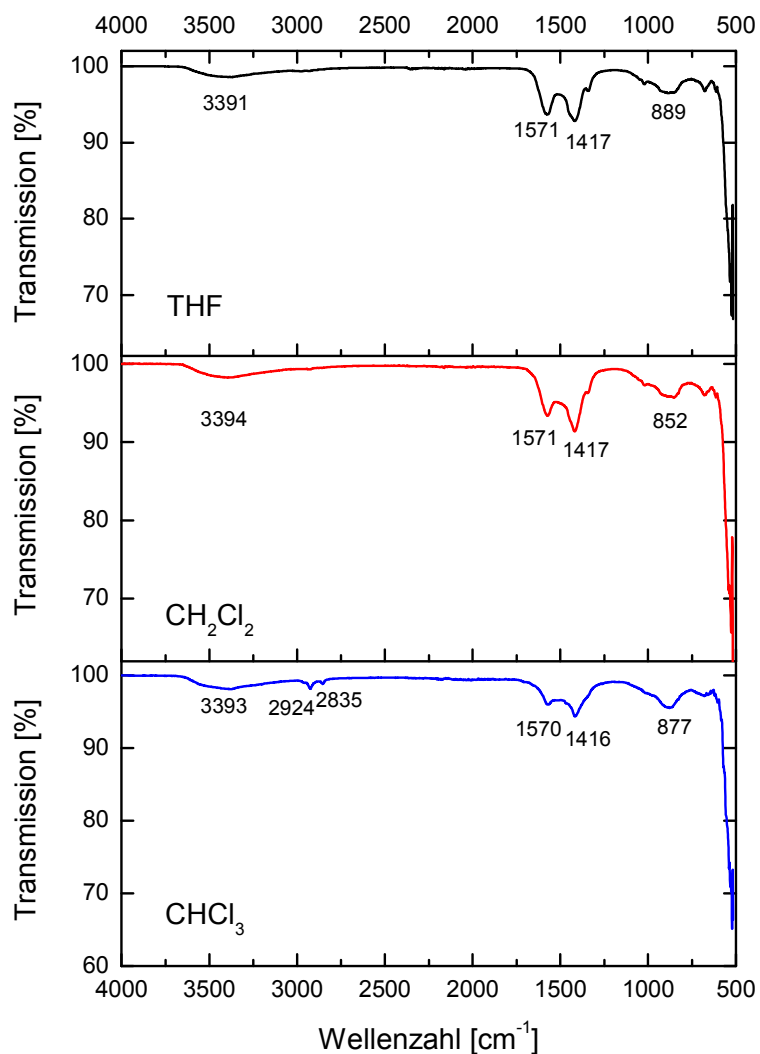


Abbildung 4.9: ATR-Infrarot-Spektren der ZnO-Nanopartikel der bei 100°C getrockneten Dispersion in THF (schwarz), Dichlormethan (rot) und Chloroform (blau).

Die Partikel in Chloroform und Dichlormethan weisen bei der TGA-Untersuchung ganz ähnliche Kurven auf (Abbildung 4.10). Dabei zeigen die Partikel in der Chloroform-Dispersion mit einem Massenverlust von 5,74% eine sehr ähnliche Abnahme wie die Partikel in Methanol nach dem zweiten Waschzyklus (5,2%). Daraus folgt, dass durch die zusätzlichen Waschzyklen mit Chloroform keine höhere Reinheit der Partikel erzielt werden konnte. Weiterhin ist festzustellen, dass der Massenverlust bei den Dichlormethan-Partikeldispersionen mit 6,54% im Vergleich zu den Chloroform Partikeln noch einmal deutlich höher ausfällt. Der größte Masseverlust kann aber bei den Partikeldispersionen in THF verzeichnet werden (Abbildung 4.11). Dieser beträgt 6,98%. Daraus folgt, dass die Menge an organischen Verunreinigungen in den Partikeldispersionen von den bei den Waschvorgängen verwendeten Lösungsmitteln abhängt. Somit besitzen die Lösungsmittel einen Einfluss auf die keramische Ausbeute an Zinkoxid.

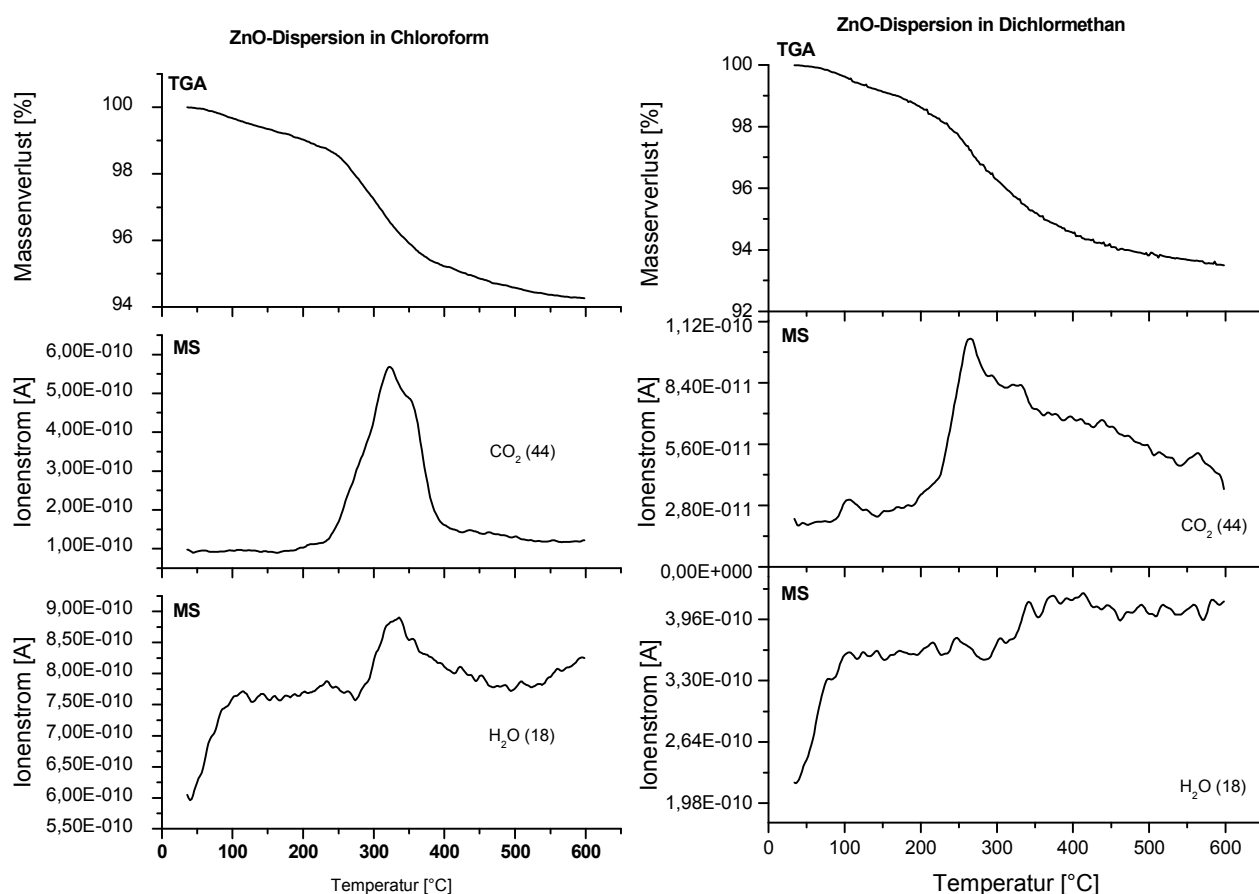


Abbildung 4.10: TGA-MS-Untersuchung der ZnO-Partikel, die in Chloroform und Dichlormethan dispergiert wurden.

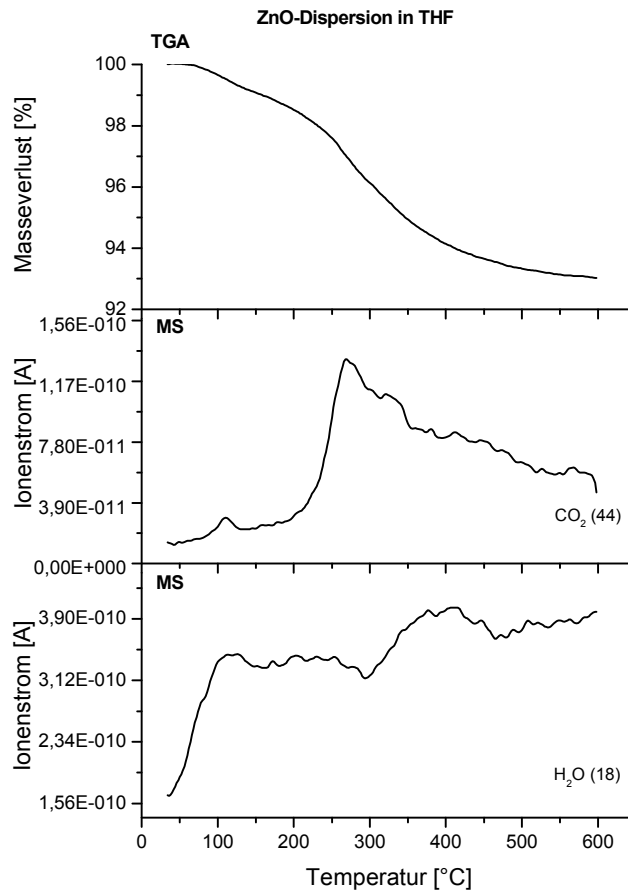


Abbildung 4.11: TGA-MS-Untersuchung an den ZnO-Nanopartikeln in THF.

4.1 Zinkoxid-Nanopartikel-Transistoren

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften der TU Darmstadt wurden die Partikel als Halbleiterschicht in Dünnschichttransistoren eingesetzt, um den Einfluss des für die Dispersion verwendeten Lösungsmittels auf die Transistoreigenschaften zu untersuchen. Die Partikel werden als Halbleiterschicht in bottom-gate-bottom-contact Transistoren verwendet. Dazu wurden vorstrukturierte Substrate des Fraunhofer-Instituts IPMS mit einer Kanalweite von 10 mm und einer Kanallänge von 20 μm eingesetzt. Zur Herstellung der Nanopartikelschicht wurden an Luft 150 μL der Dispersion bei 2000 Umdrehungen pro Minute für 30 Sekunden durch Spin-Coating aufgebracht. Danach wurde die Schicht bei der in der Tabelle 4.6 und der Tabelle 4.7 angegebenen Temperatur zehn Minuten lang in einer Glovebox getempert.

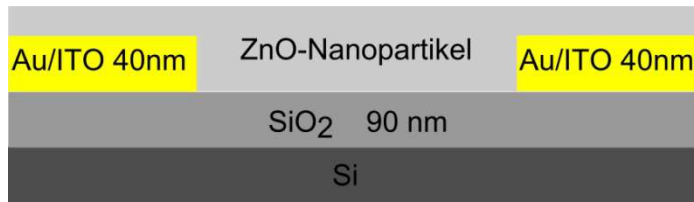


Abbildung 4.12: Schematischer Aufbau der ZnO-Nanopartikel-Transistoren.

Die Transistorkennlinien für die methanolische und die wässrige Dispersion bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Die transistor-relevanten Größen sind in Tabelle 4.6 und Tabelle 4.7 aufgeführt.

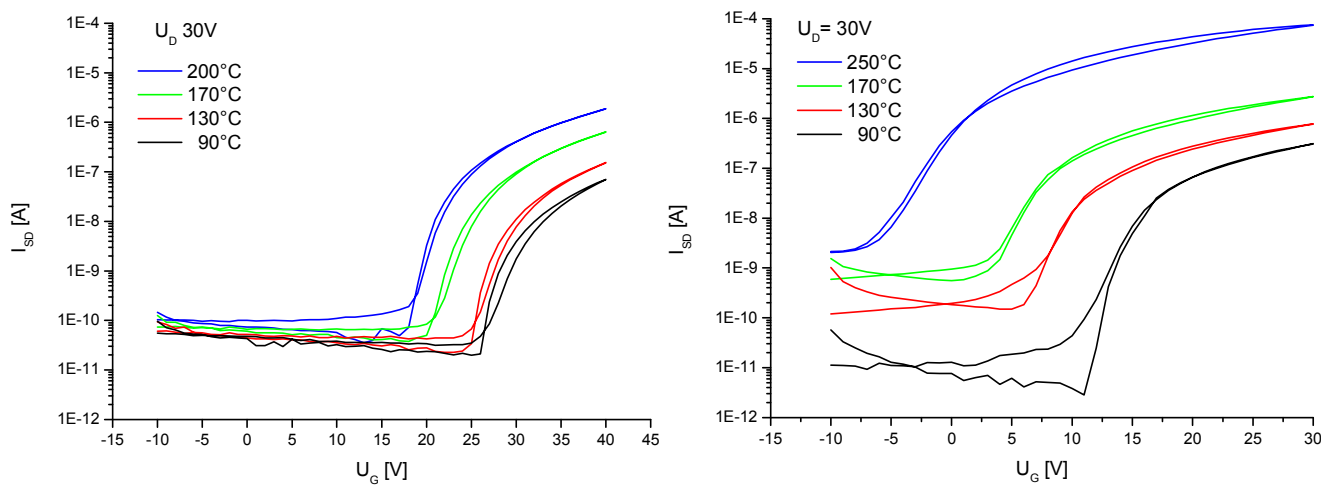


Abbildung 4.13: Transferkennlinien von ZnO-TFTs der methanolischen (links) und der wässrigen (rechts) Dispersion bei verschiedenen Ausheiztemperaturen^[121].

Tabelle 4.6: Berechnete Ladungsträgerbeweglichkeiten, Schwellspannungen und An/Aus-Verhältnisse für Transistoren, die die methanolischen ZnO-Nanopartikel als halbleitende Schicht enthalten^[121].

T [°C]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	U_{th} [V]	An/Aus-Verhältnis
90	$5 \cdot 10^{-5}$	27,1	3331
130	$9 \cdot 10^{-5}$	26,5	4540
170	$3 \cdot 10^{-4}$	23,7	12840
200	$6 \cdot 10^{-4}$	21,2	26013

Tabelle 4.7: Berechnete Ladungsträgerbeweglichkeiten, Schwellspannungen und An/Aus-Verhältnisse für Transistoren, die die ZnO-Nanopartikel der wässrigen Dispersion als halbleitende Schicht enthalten^[121].

T [°C]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	U _{th} [V]	An/Aus-Verhältnis
90	3x10 ⁻⁴	12	27000
130	3x10 ⁻⁴	8	6500
170	6x10 ⁻⁴	6	4500
250	1x10 ⁻²	0	36000

Werden die Kenngrößen, die für die Partikel aus der methanolischen und der wässrigen Dispersion ermittelt wurden, verglichen, so kann festgestellt werden, dass die Partikel der wässrigen Dispersion bereits bei niedrigen Ausheiztemperaturen Mobilitäten im Bereich von 10⁻⁴ cm²V⁻¹s⁻¹ aufweisen. Auch können tendenziell höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten erreicht werden als bei den Partikeln aus der methanolischen Dispersion. Diese Beobachtung kann beispielsweise auf die gesteigerte Reinheit der Partikel der wässrigen Dispersion im Vergleich zu den Partikeln der methanolischen Dispersion zurückgeführt werden. Weiterhin kommt es bei der Verwendung der wässrigen Dispersion zu einer besseren Bedeckung des Transistorkanals, was sich ebenfalls positiv auf die Transistorleistung auswirkt. Werden die mit den methanolischen und wässrigen Dispersionen erhaltenen Ladungsträgerbeweglichkeiten mit Literaturwerten verglichen, so kann festgestellt werden, dass die hier entwickelten Dispersionen bereits bei niedrigen Temperaturen sehr gute Werte liefern und mit den Literaturwerten konkurrieren oder diese sogar übersteigen können. Da beispielsweise Folien aus Polyimid kurzzeitig bei Temperaturen von bis zu 400°C ausgeheizt werden können^[122], wären diese Partikel bereits kompatibel mit dem Einsatz von Polymerfolien als Substrat.

Dagegen zeigen die Partikel in Chloroform und Dichlormethan kein typisches Transistorverhalten mehr, sondern sie weisen ein ohmsches Verhalten auf, bei dem hohe Ströme im Milliampere-Bereich fließen.

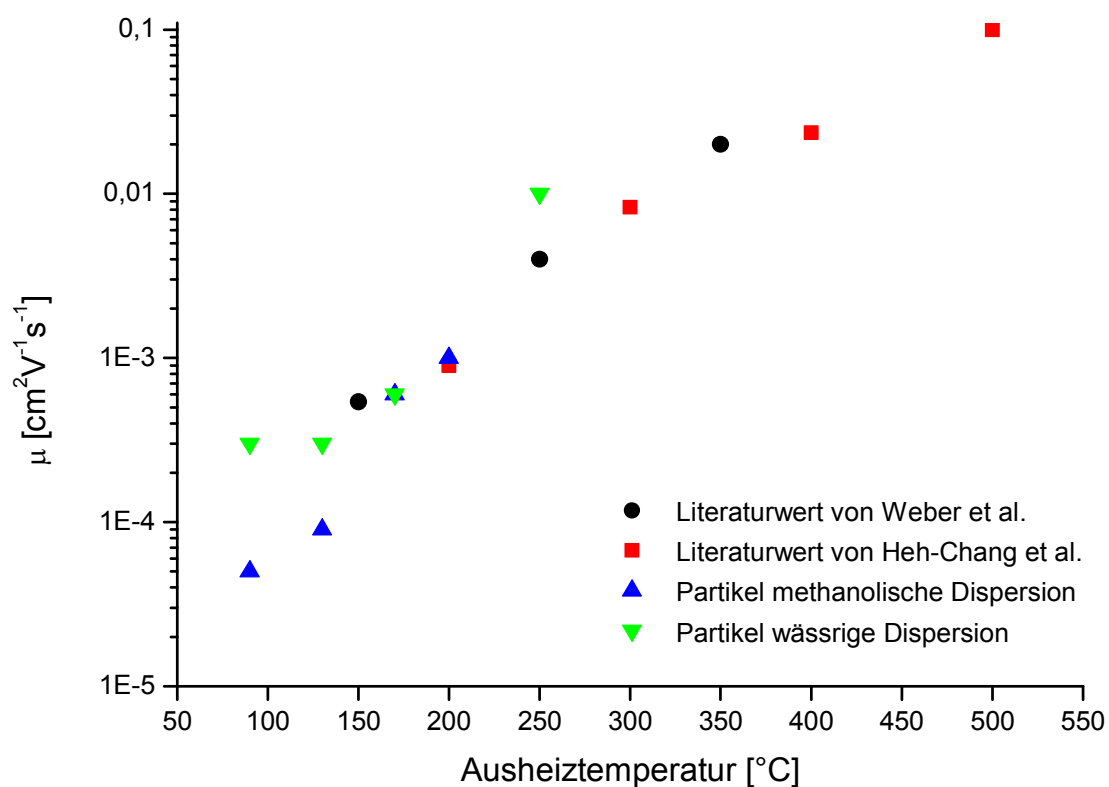


Abbildung 4.14: Vergleich der Ladungsträgermobilitäten, die für die wässrige (grüne Dreiecke) und die methanolische (blaue Dreiecke) Dispersion ermittelt werden konnten, mit Literaturwerten von Weber et al.^[110] und Heh-Chang et al.^[111].

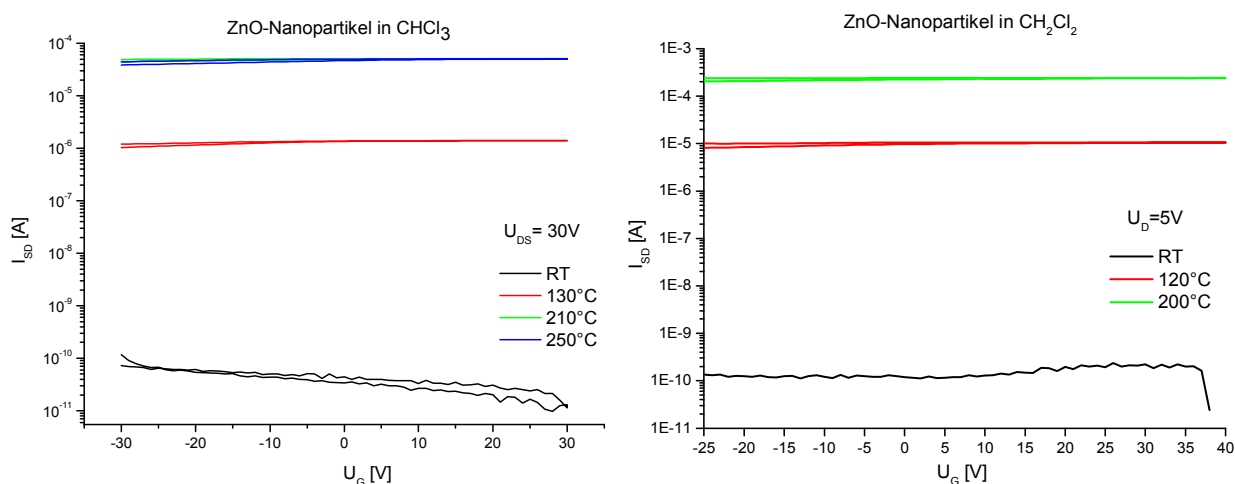


Abbildung 4.15: Transferkennlinien von Transistoren mit den ZnO-Nanopartikeln in Chloroform (links) und Dichlormethan (rechts)^[121].

Werden die TEM-Bilder der Chloroform-Dispersion mit denen der wässrigen und methanolischen Dispersion verglichen, so fällt auf, dass sich die Bilder der Partikel in Chloroform deutlich von denen der methanolischen und der wässrigen Dispersion unterscheiden, obwohl es sich aus synthetischer Sicht um die gleichen Partikel handelt. Hier sind nicht mehr die einzelnen Partikel sichtbar, aus denen die größeren Agglomerate aufgebaut sind, sondern die Konturen wirken verschwommen oder sind gar vollständig aufgelöst. Die TEM-Aufnahme der ZnO-Nanopartikel-Dispersion in Chloroform (Abbildung 4.16) zeigt, dass hier keine kleinen, abgegrenzten Partikel, sondern nur noch große Partikelagglomerate vorliegen. Die Partikel scheinen hier ineinander zu verschmelzen. Somit führt das Chloroform in der Partikel-Dispersion dazu, dass es zu einer verstärkten Agglomeration der Partikel kommt. Diese beeinflusst zudem die Schichtmorphologie im Transistor und damit die Transistorkennlinien und –eigenschaften der Partikel. Die drastische Veränderung der Partikel führt somit zu einer starken Veränderung der Ladungstransporteigenschaften der ZnO-Nanopartikel.

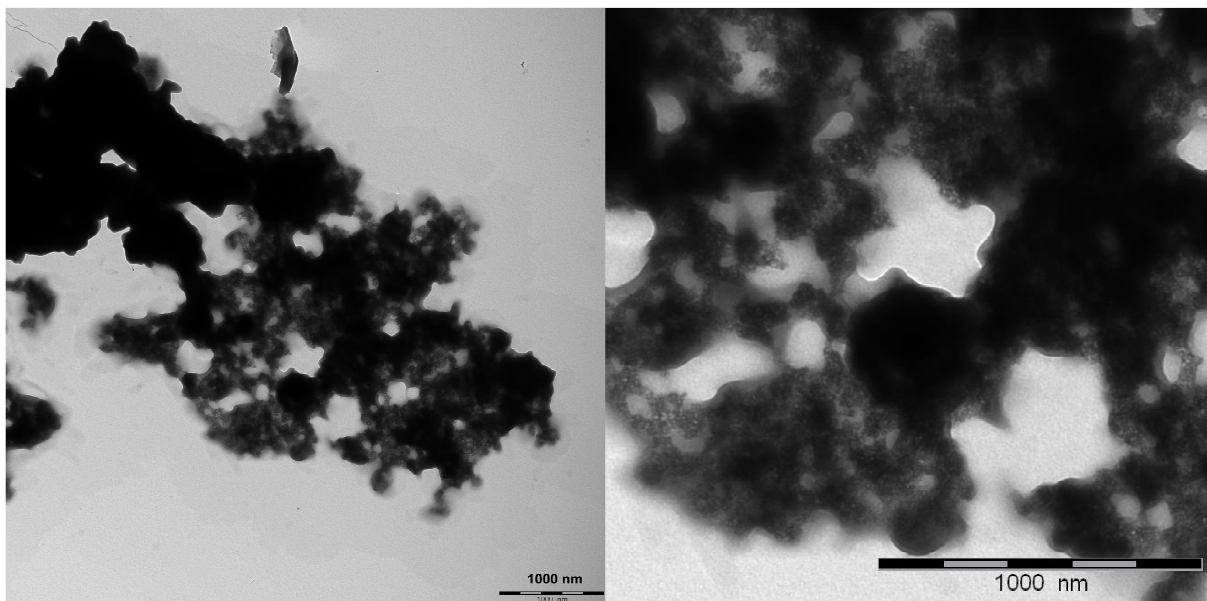


Abbildung 4.16: TEM-Aufnahme der ZnO-Nanopartikel-Dispersion in Chloroform.

Dagegen zeigen die THF-Partikel im Vergleich zu den Partikeln aus der methanolischen Dispersion eine deutlich schlechtere Transistorperformance mit einer großen Hysterese. Daraus kann geschlossen werden, dass aufgrund von Zersetzungsprodukten des THFs in der Dispersion diese Schicht Ladungen nur schlecht transportieren kann.

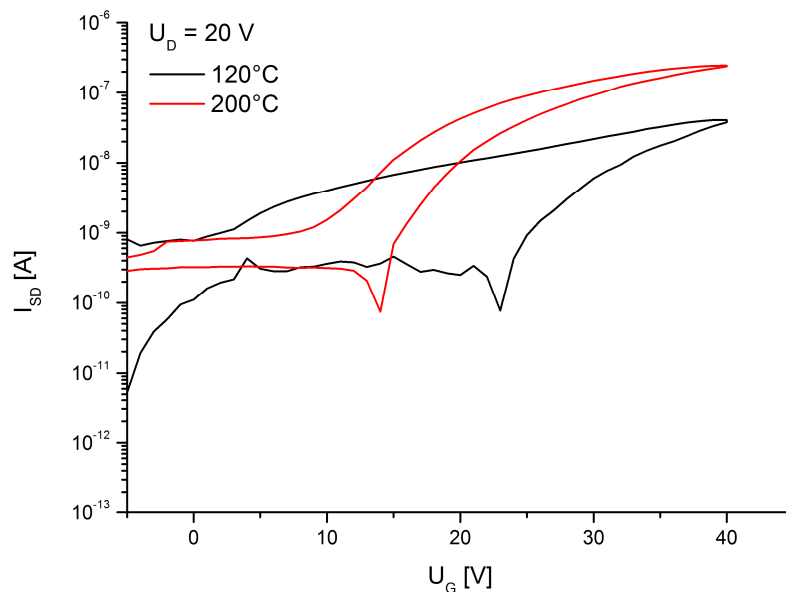


Abbildung 4.17: Transferkennlinie der ZnO-Nanopartikel-Dispersion in THF^[121].

Es ist also gelungen, ZnO-Nanopartikel-Dispersionen in Methanol und Wasser herzustellen, die gute Transistoreigenschaften zeigen. Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse der Transistoreigenschaften der Partikel-Dispersion in THF werden die als funktionale Binder einzusetzenden Moleküle auf die Leitungsbandkante und Eigenschaften der Partikel der methanolischen bzw. wässrigen Dispersion optimiert. Dazu wird im folgenden Kapitel zuerst die energetische Lage der Leitungsbandkante dieser Partikel ermittelt.

4.2 Abschätzung der Leitungsbandkante

Die Kenntnis der energetischen Lage der Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel ist nötig, damit die LUMO-Energie der organischen Bindermoleküle an diese angepasst werden kann. Dies dient dazu, einen ungehinderten Ladungstransport zwischen den Partikeln und den Bindermolekülen zu ermöglichen.

Die Abschätzung der Leitungsbandkante erfolgte, in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften, über die Bestimmung der energetischen Lage der Valenzbandkante der ZnO-Nanopartikel relativ zu dem Vakuumniveau und der Größe der Bandlücke (Abbildung 4.18). Mit Hilfe von einer XPS-Messung an den methanolischen Partikeln wurde die Valenzbandkante mit -7,6 eV unter dem Vakuumniveau ermittelt (grüne Pfeile)^[121]. Die Bandlücke der ZnO-Nanopartikel wurde der Literatur^[13] entnommen und

beträgt 3,4 eV (roter Pfeil). Daraus ergibt sich, dass die Leitungsbandkante bei ca. -4,2 eV liegt.

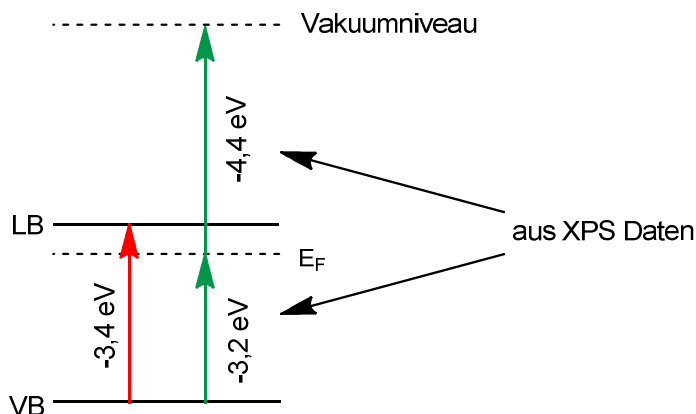


Abbildung 4.18: Bestimmte Energieniveaus der ZnO-Nanopartikel. Die Werte, die durch die grünen Pfeile repräsentiert werden, wurden aus der XPS-Messung^[121] bestimmt. Der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband (roter Pfeil) wurde der Literatur^[13] entnommen.

Daraus folgt, dass die organischen Bindermoleküle nicht nur eine LUMO-Energie von unter -4 eV besitzen sollten, damit sie als stabile n-Halbleiter eingesetzt werden können. Diese niedrige LUMO-Energie ist auch nötig, damit ein möglichst barrierefreier Ladungstransport zwischen den organischen Halbleitern und den ZnO-Nanopartikeln ermöglicht werden kann.

4.3 Fazit

Die ZnO-Nanopartikel der methanolischen und der wässrigen Dispersion eignen sich hervorragend zum Einsatz als n-Halbleiter-Schicht in Transistoren, da sie sich durch Spin-Coating verarbeitet lassen und bereits bei niedrigen Ausheiztemperaturen funktionsfähige Transistoren liefern. Weiterhin liefern diese Dispersionen Transistoren mit Mobilitäten, die mit Literaturwerten^[110-111] für vergleichbare ZnO-Transistoren konkurrieren können bzw. deren Mobilitäten sogar zum Teil übersteigen. Dabei können bei den wässrigen Dispersionen sehr gute Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $0,01 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bei einer Ausheiztemperatur von nur 250°C erreicht werden. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die durch die Dialyse in destilliertem Wasser gereinigten ZnO-Nanopartikel eine besonders hohe Reinheit, also nur einen sehr geringen Anteil an oberflächengebundenen Acetat-Gruppen besitzen. Diese hohe Reinheit kann hier ausschließlich mit der Dialyse erreicht werden, da gezeigt

werden konnte, dass bei dem Waschprozess mit Methanol der Anteil an Acetatgruppen nicht unter 4,6% reduziert werden kann.

Die hohe Reinheit der erhaltenen wässrigen Dispersion ist auch im Vergleich zu literaturbekannten Reinigungsprozessen außergewöhnlich. Beispielsweise konnten Marczak et al. durch ihren Fällungsprozess mit n-Heptan und anschließendem Zentrifugieren nach dem dritten Waschgang den Acetat-Gehalt lediglich auf 13% reduzieren^[114].

Außerdem konnte die Energie der Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel mit -4,2 eV ermittelt werden. In den folgenden Kapiteln werden nun die LUMO-Energien der als funktionale Binder in Frage kommenden Verbindungen auf dieses Energieniveau angepasst.

5 Die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline

Die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) stellen aufgrund ihrer molekularen Struktur eine Klasse möglicher funktionaler Bindermoleküle dar. Bei den hier hergestellten Derivaten handelt es sich meist um von Tetracen (**13**) abgeleitete N-Heteroacene, die an einem der äußeren Ringe an Stelle eines Benzolrings einen Pyrazinring tragen. Dennoch ist die Molekülstruktur dieser Verbindungsklasse so variabel gestaltbar, dass die Herstellung von Dimeren und auch größeren Ringsystemen möglich ist. Auf deren Herstellung wird im Folgenden näher eingegangen.

5.1 Retrosynthetische Reaktionsplanung

Die Synthese der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Diese unterscheiden sich darin, zu welchem Zeitpunkt in der Synthesesequenz der Heterozyklus aufgebaut wird. Dieser kann, wie in Abbildung 5.1 gezeigt ist, am Anfang (blauer Syntheseweg) oder am Ende (roter Syntheseweg) der Synthese aufgebaut werden.

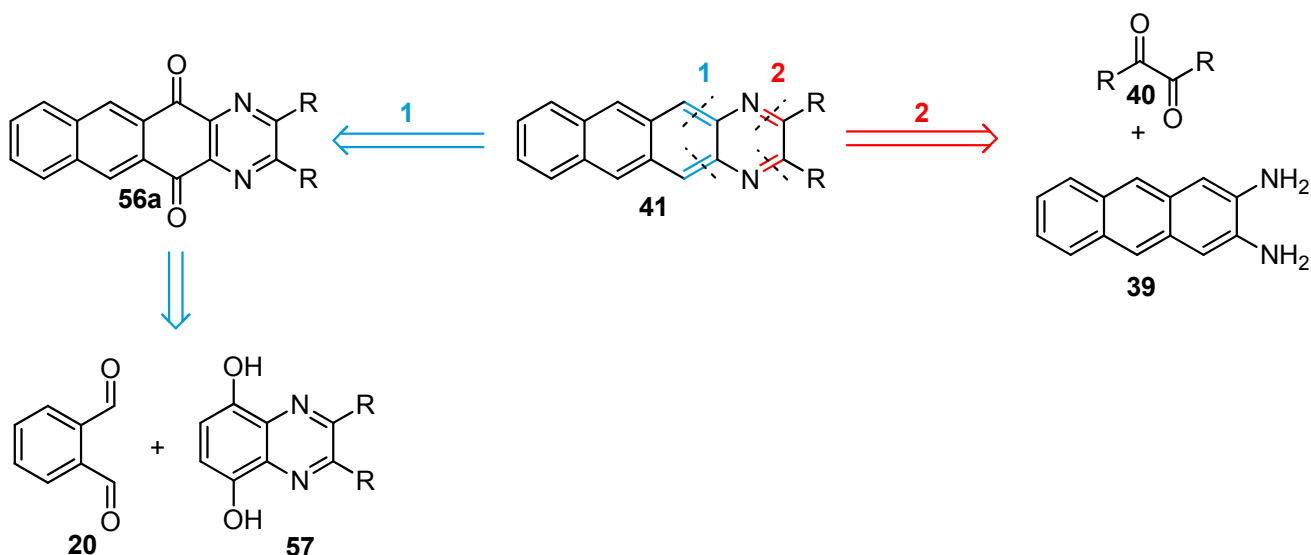


Abbildung 5.1: Retrosynthetische Betrachtung der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline.

Die erste Möglichkeit der retrosynthetischen Zerlegung von **41** folgt dem in Abbildung 5.1 blauen Weg und beginnt mit der formalen Oxidation des Naphtho[2,3-*g*]chinoxalins (**41**) zum

Chinon **56**. Dieses kann analog zu der von Reichwagen et al.^[123] vorgestellten Tetracensynthese durch Kondensation des Chinoxalin-Derivates **57** mit Phthaldialdehyd (**20**) hergestellt werden.

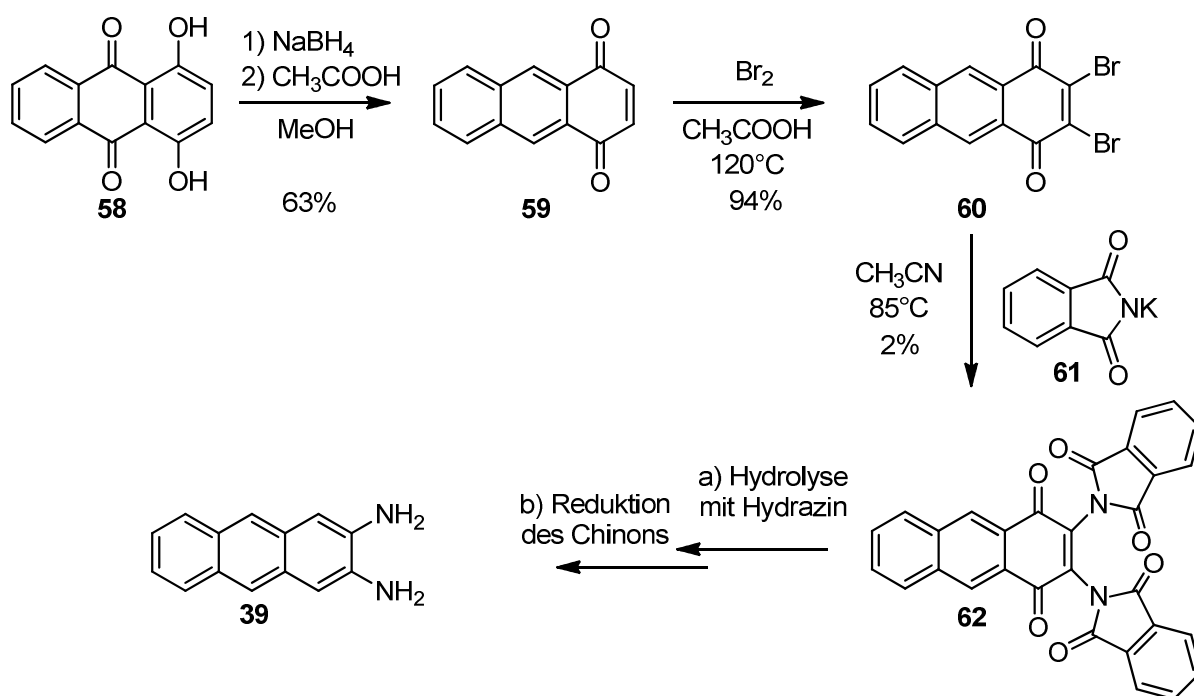
Die zweite Möglichkeit besteht in der klassischen Methode zum Aufbau von N-Heteroacenen, und zwar in der Kondensation von 2,3-Diaminoanthracen (**39**) und dem entsprechenden Diketon **40**. Diese Synthesevariante wurde bereits in der Literatur^[90] für die Synthese von phenylsubstituierten Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen **41c/d** vorgeschlagen. Jedoch finden sich in der Literatur keinerlei Angaben zu analytischen Daten, wie Ausbeuten, NMR-, UV-VIS- und Massenspektren oder HOMO-LUMO-Energien. Außerdem wird hier zwar die Synthese aus 2,3-Diaminoanthracen (**39**) vorgeschlagen, jedoch finden sich hier keine Angaben zur Synthese des 2,3-Diaminoanthracens (**39**), obwohl es eine Schlüsselverbindung in dieser Synthesevariante darstellt. Somit muss bei der Wahl des rot markierten Syntheseweges zuerst die Synthese des 2,3-Diaminoanthracens (**39**) ausgearbeitet werden. Ist es allerdings möglich, das 2,3-Diaminoanthracen (**39**) in einer hohen Reinheit und Qualität herzustellen, dann bietet diese Synthesevariante einen Zugang zu einer großen Anzahl an Verbindungen, die auch Dimere oder sogar Polymere der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline umfassen. Die große Flexibilität, die mit dieser Synthesestrategie erreicht werden kann, ist ein großer Vorteil gegenüber der in Abbildung 5.1 blau markierten Variante. Außerdem kommt noch hinzu, dass in früheren Arbeiten festgestellt werden konnte, dass die Reduktion des Chinons **56** nicht gelingt, da es sich als nicht reaktiv gegenüber den meisten Reduktionsmitteln erweist^[124]. Deshalb wird im Rahmen dieser Dissertation die Synthese der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) nach dem rot markierten Synthesepfad verfolgt.

5.2 Synthese der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**)

Da 2,3-Diaminoanthracen (**39**) eine Schlüsselverbindung in der Synthese der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) darstellt, wird zuerst auf die Darstellung von **39** eingegangen.

Der erste Versuch der Synthese von 2,3-Diaminoanthracen (**39**) basierte auf der Darstellung von alkylierten Aceno[2,1,3]thiadiazolen nach Appelon et al.^[125]. Die durchgeführte Syntheseabfolge ist in Schema 5.1 gezeigt. Das dazu benötigte Dibromid **60** wurde in einer zweistufigen Synthesesequenz, ausgehend von 1,4-Dihydroxyanthrachinon (**58**), das zuerst mit Natriumborhydrid zu 1,4-Anthrachinon (**59**) reduziert^[126] und anschließend mit elementarem Brom in Eisessig bromiert^[127] wurde, hergestellt. Dabei konnte die

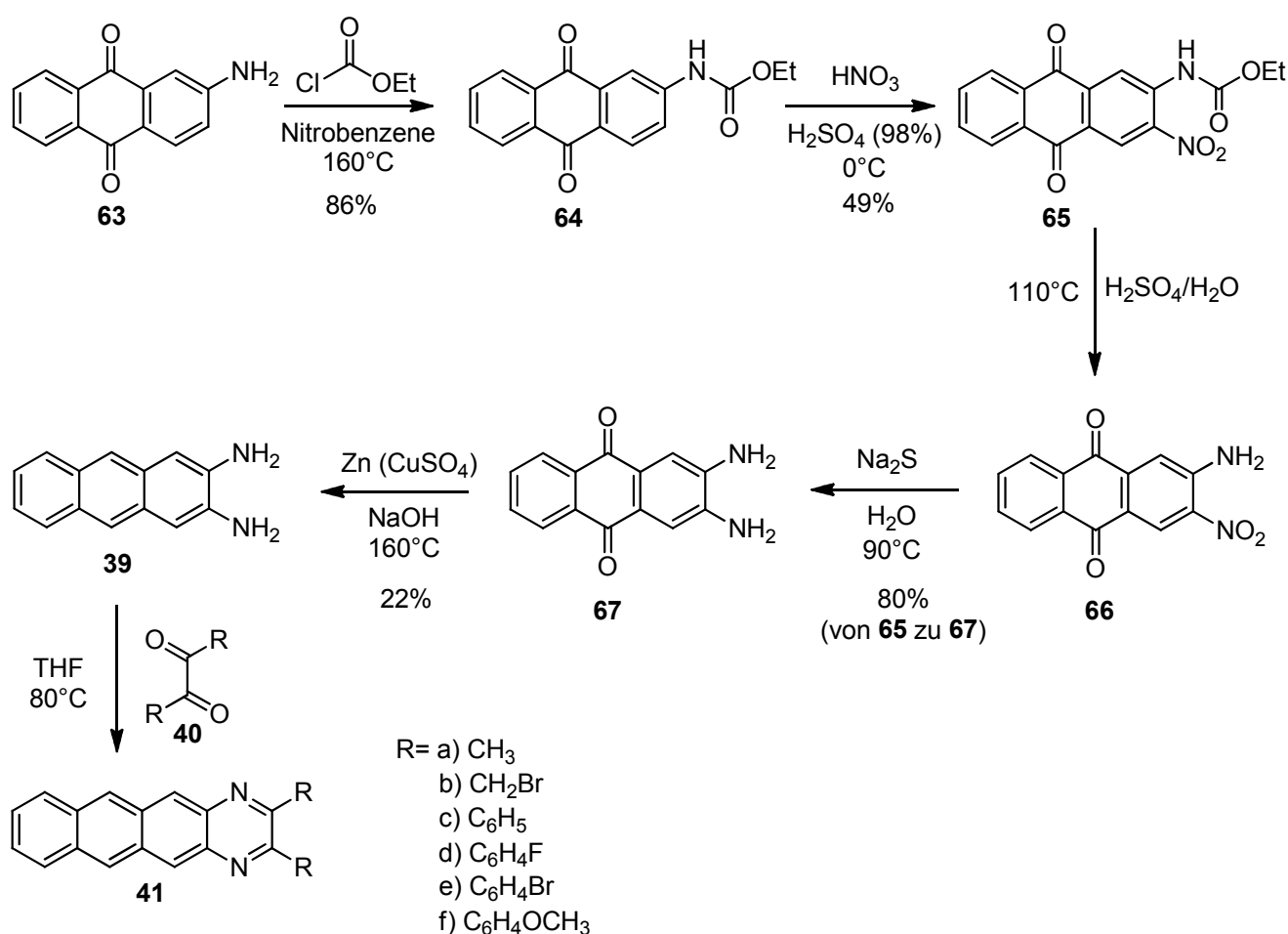
Ausbeute der zweiten Synthesestufe um vier Prozentpunkte im Vergleich zur Literatur^[127] gesteigert werden. Die Einführung der beiden Aminogruppen sollte dann in Anlehnung an die Literatur^[125] durch eine Gabriel-Reaktion zwischen dem Dibromid **60** und Kaliumphthalimid (**61**) und anschließender Hydrolyse mit Hydrazin erfolgen. Jedoch konnte die Zwischenstufe **62** nach säulenchromatographischer Reinigung nur mit einer Ausbeute von 2% erhalten werden. Das Edukt **60** wurde zurückgewonnen. Daraus lässt sich schließen, dass die nucleophile Substitution an dem Dibromid **60** gehindert ist und somit diese geringe Ausbeute verursacht. Aufgrund dieser geringen Ausbeute wurde dieser Syntheseansatz nicht weiter verfolgt.



Schema 5.1: Erste Synthesesequenz zur Darstellung von 2,3-Diaminoanthracen (**39**). Aufgrund der im Vergleich zur Literatur geringen Ausbeute an **62** wurde dieser Ansatz jedoch nicht weiterverfolgt.

Alternativ zu dieser ersten Synthesestrategie erfolgte die Synthese von 2,3-Diaminoanthracen (**39**) nach der in Schema 5.2 gezeigten Synthesesequenz. Ausgehend von 2-Aminoanthrachinon (**63**) wurde dieses in einer vierstufigen Reaktionssequenz nach Saarschmidt und Leu^[128] zu 2,3-Diaminoanthrachinon (**67**) umgesetzt. Dazu wurde im ersten Reaktionsschritt die Amino-Gruppe mit Ethylchlorformiat als Urethan geschützt und anschließend nitriert. Da sich bei der Nitrierung neben dem erwünschten 3-Nitro-2-anthrachinonurethan (**65**) auch das Regioisomer 1-Nitro-2-anthrachinonurethan bildete,

konnte reines **65** nur mit einer Ausbeute von 49% erhalten werden. Weiterhin mussten diese beiden Isomere voneinander getrennt werden, da die Produkte des 1-Nitro-2-anthrachinonurethans zu einer unerwünschten Verunreinigung in den Naphtho[2,3-g]chinoxalinen führen würde. Die Trennung erfolgte durch Kristallisation von **65** aus Nitrobenzol, wodurch 3-Nitro-2-anthrachinonurethan (**65**) in hoher Reinheit erhalten wurde. Anschließend wurde 3-Nitro-2-anthrachinonurethan (**65**) in verdünnter Schwefelsäure entschützt und die Nitrogruppe des 2-Amino-3-nitroanthrachinons (**66**) mit Natriumsulfid reduziert. Bei der Reduktion der Nitrogruppe wurde allerdings von der Literaturvorschrift abgewichen und das Natriumsulfid als wässrige Lösung zu dem 2-Amino-3-nitroanthrachinon (**66**) zugetropft. Dies ermöglichte eine bessere Reaktionskontrolle, da die Reaktionsmischung bei der Zugabe des Natriumsulfids stark zu schäumen beginnt. Auf diese Weise konnte 2,3-Diaminoanthrachinon (**67**) mit einer Ausbeute von 80% über die beiden Reaktionsstufen erhalten werden.



Schema 5.2: Synthese der Naphtho[2,3-g]chinoxaline (**41**).

Die erfolgreiche Herstellung von 2,3-Diaminoanthrachinon (**67**) zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum. Es weist die typischen zwei Dublett von Dublett und das erwartete Singulett auf. Außerdem zeigt es auch das breite Signal bei 4,96 ppm, das den NH_2 -Protonen zugeordnet werden kann.

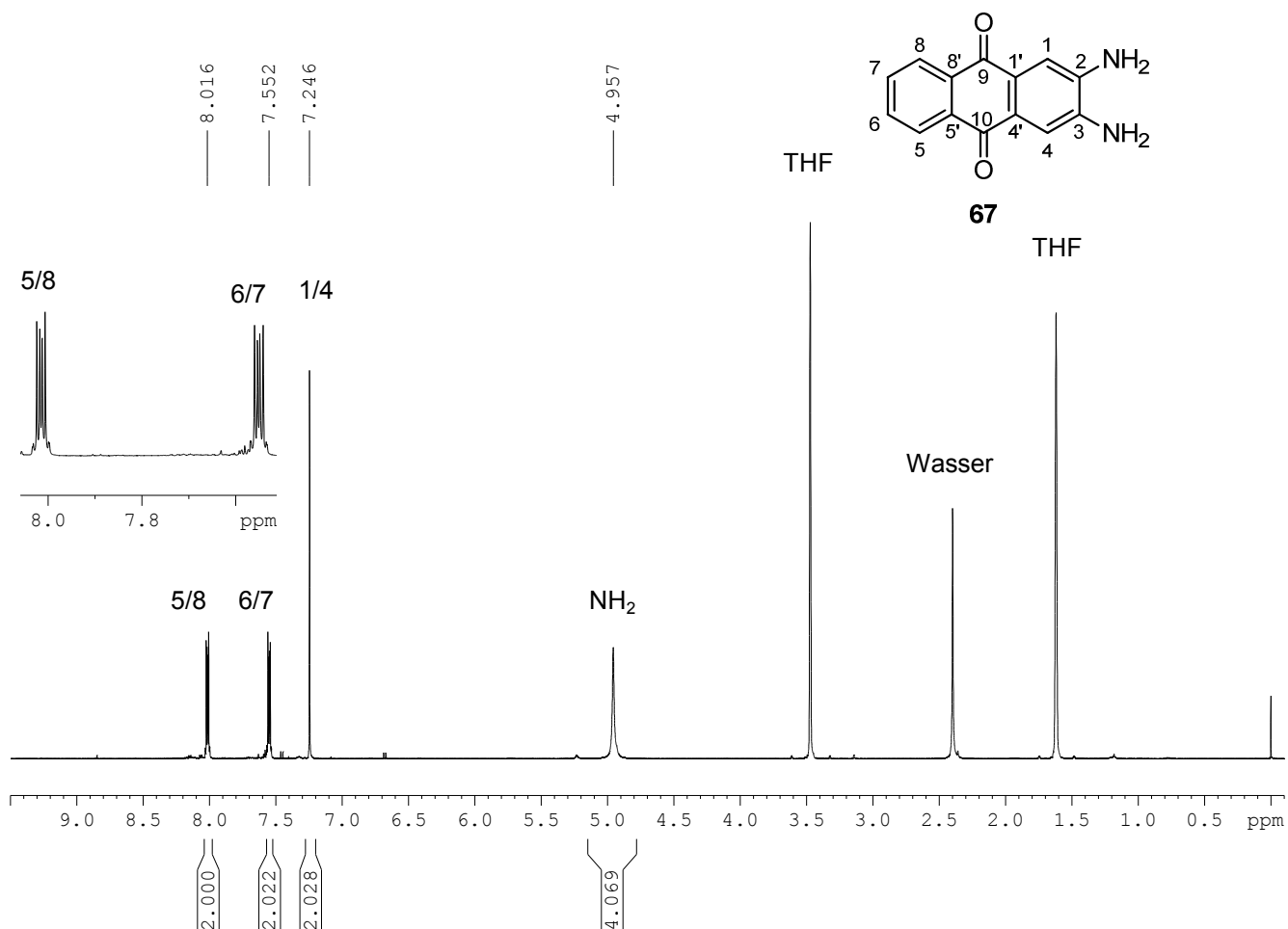


Abbildung 5.2: ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Diaminoanthrachinon (**67**) in THF-d_8 .

Die Reduktion von 2,3-Diaminoanthrachinon (**67**) zu 2,3-Diaminoanthracen (**39**) wurde im Gegensatz zu den Literaturvorschriften^[129] mit durch Kupfersulfat aktiviertem Zinkpulver durchgeführt, um einen vollständigen Umsatz des 2,3-Diaminoanthrachinons (**67**) zu gewährleisten. Wie bereits von Clark^[129a] beschrieben, konnte mit nicht aktiviertem Zinkpulver hauptsächlich das Edukt, 2,3-Diaminoanthrachinon (**67**), zurückgewonnen werden. Durch die Verwendung des mit Kupfersulfat aktivierten Zinkpulvers konnte die Reinigung des Edukt-Produkt-Gemisches vereinfacht werden und die Ausbeute von 1,5%^[129a] auf 22% erhöht werden. Mehrfaches Umkristallisieren aus heißem Toluol diente anschließend zur

Erhöhung der Produktreinheit, da hierbei kleinste Spuren des Nebenproduktes 9,10-Dihydroanthracen-2,3-diamin abgetrennt wurden. Die erfolgreiche Synthese von 2,3-Diaminoanthracen (**39**) zeigt sich in den ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren. Im Gegensatz zu den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des 2,3-Diaminoanthrachinons (**67**) findet sich ein zusätzliches Singulett bei 7,78 ppm für die Protonen 9 und 10 des 2,3-Diaminoanthracens (**39**).

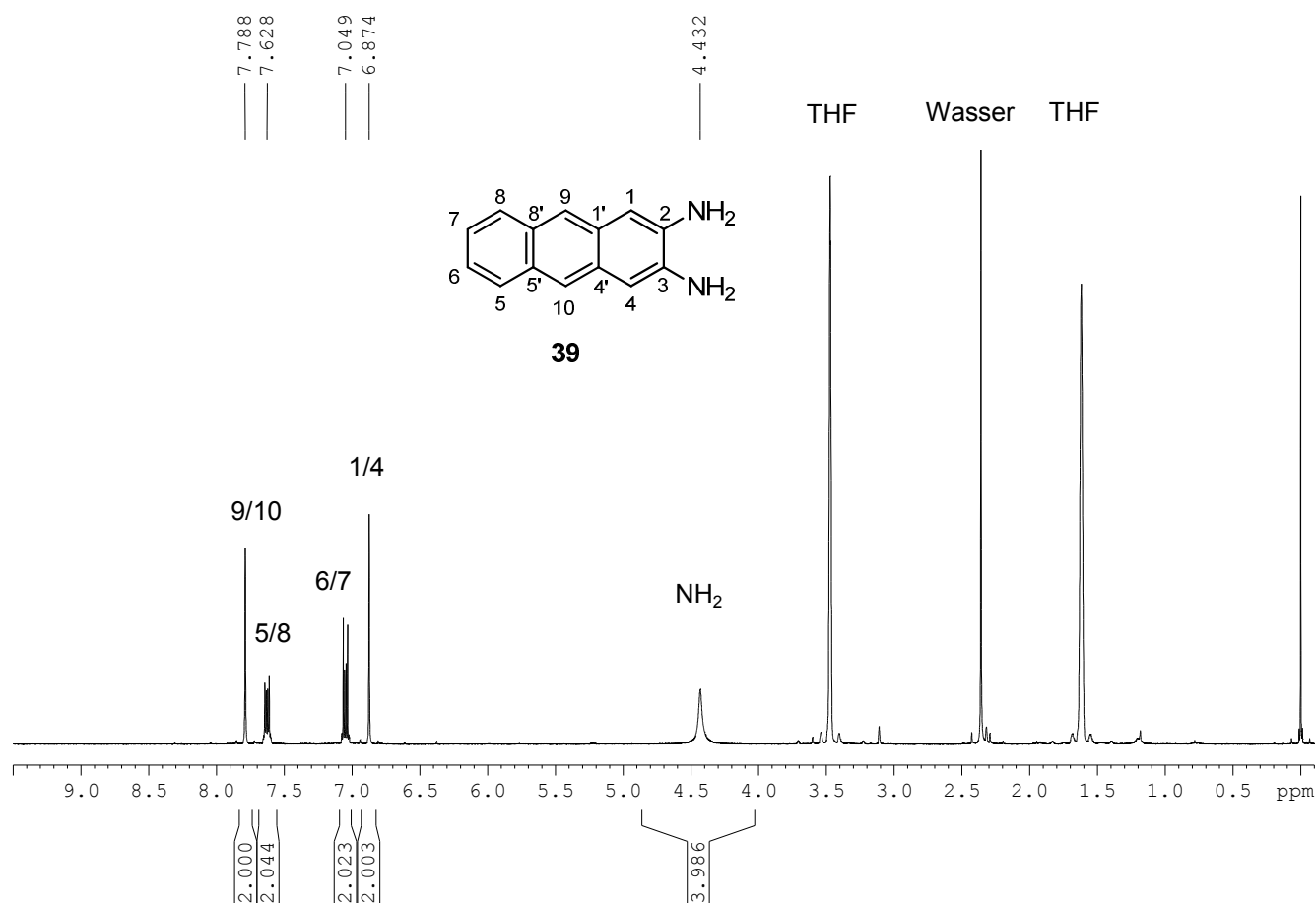


Abbildung 5.3: ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Diaminoanthracen (**39**) in THF-d_8 .

Außerdem ist das Carbonyl-Signal bei 183,2 ppm im ^{13}C -Spektrum verschwunden. Die genaue Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Signale erfolgte hierbei über HSQC- und HMBC-Spektren.

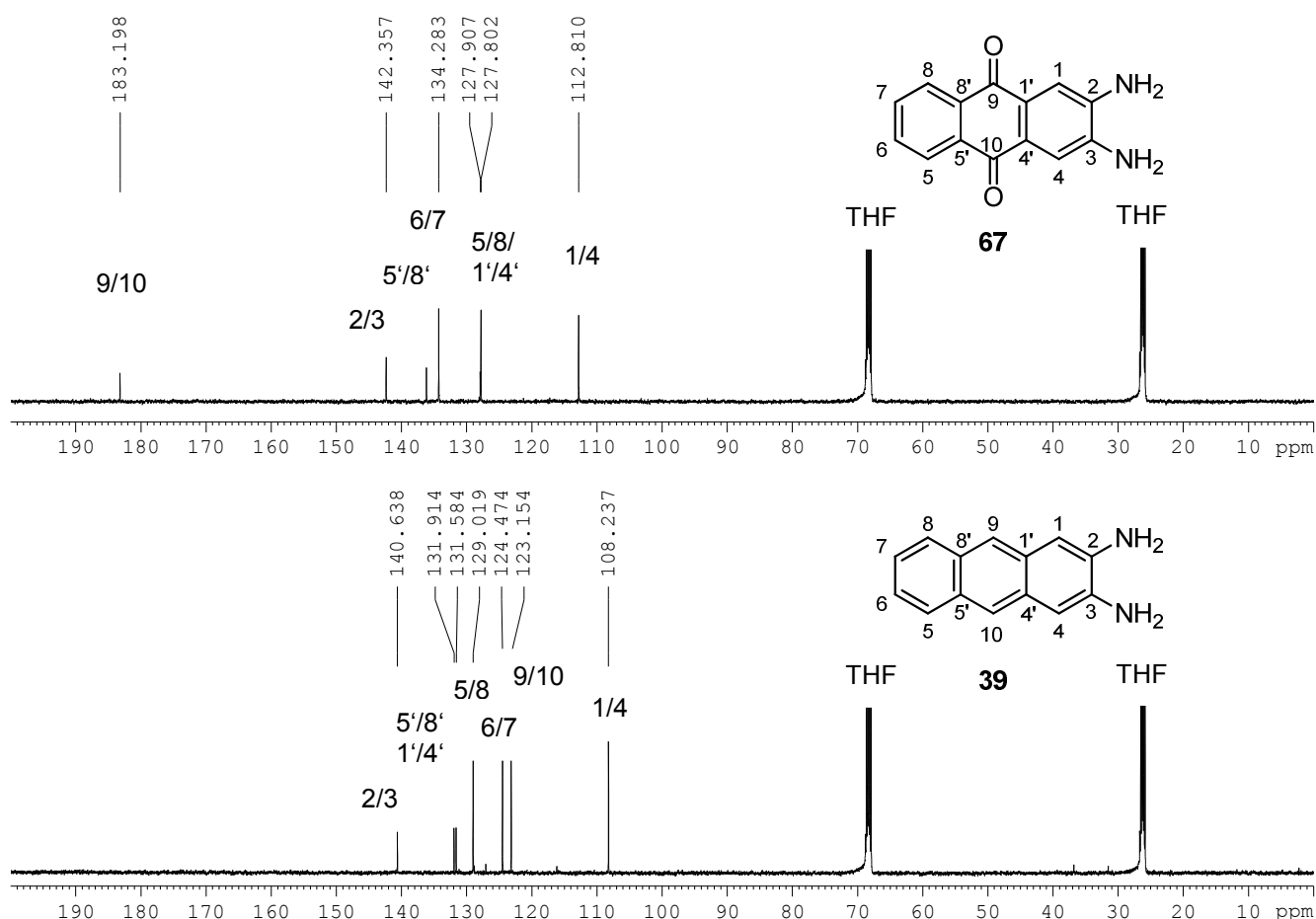


Abbildung 5.4: ¹³C-NMR-Spektren von 2,3-Diaminoanthrachinon (**67**) (oben) und 2,3-Diaminoanthracen (**39**) (unten). Das Carbonyl-Signal bei 183,2 ppm ist verschwunden. Dafür zeigt das ¹H-Spektrum von **39** ein neues Signal bei 123,2 ppm, das den CH-Kohlenstoffen 9 und 10 zugeordnet werden kann.

Das so erhaltene reine 2,3-Diaminoanthracen (**39**) wurde im folgenden Schritt in THF mit dem gewünschten Diketon **40a-f** umgesetzt. Dabei wurde, außer bei der Umsetzung mit 2,3-Butandion (**40a**), eine geringe Menge Eisessig als Katalysator zugesetzt, um die Produktbildung zu gewährleisten. Im Vergleich zu den von Shitagaki et al.^[90] vorgeschlagenen Reaktionsbedingungen für die Synthese der phenylsubstituierten Derivate konnte die Reaktionszeit drastisch von 24 Stunden auf 20-50 Minuten reduziert werden. Außerdem gestaltet sich die Aufarbeitung bei der hier verwendeten Synthesevariante deutlich einfacher, da die zeitaufwendige Reinigung durch Säulenchromatographie entfällt. Die erhaltenen Produkte **41c-f** können einfach durch Kristallisation aus Toluol gereinigt werden oder fallen direkt mit hoher Reinheit aus der Reaktionsmischung aus (**41a/b**). Mit dieser Synthesemethode können die an 2,3-Position substituieren Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline in guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Synthese der Naphtho[2,3-g]chinoxaline (**41a-f**).

Rest R	Essigsäurekatalyse	Reaktionstemperatur [°C]	Ausbeute [%]
a) CH ₃	nein	65	69
b) CH ₂ Br	ja	70	90
c) C ₆ H ₅	ja	70	88
d) C ₆ H ₄ F	ja	70	36
e) C ₆ H ₄ Br	ja	60	96
f) C ₆ H ₄ OCH ₃	ja	76	77

Der Erfolg der Synthese ist beispielhaft anhand des ¹H-NMR-Spektrums von 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (**41a**) in Abbildung 5.5 gezeigt. Durch den Aufbau des Pyrazinrings im letzten Syntheseschritt kommt es zu einer deutlichen Entschirmung der Protonen 5, 6, 11 und 12 im Vergleich zum 2,3-Diaminoanthracen (**39**). Weiterhin ist das Singulett der Methylprotonen bei 2,61 ppm deutlich zu erkennen. Die Abfolge der aromatischen Signale des Acen-Gerüsts ist typisch für alle in dieser Arbeit hergestellten Naphtho[2,3-g]chinoxaline (**41a-f**) und zeigt somit den Erfolg der Synthese an. Die genaue Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoff-Signale erfolgte mit Hilfe der HSQC- und HMBC-Spektren.

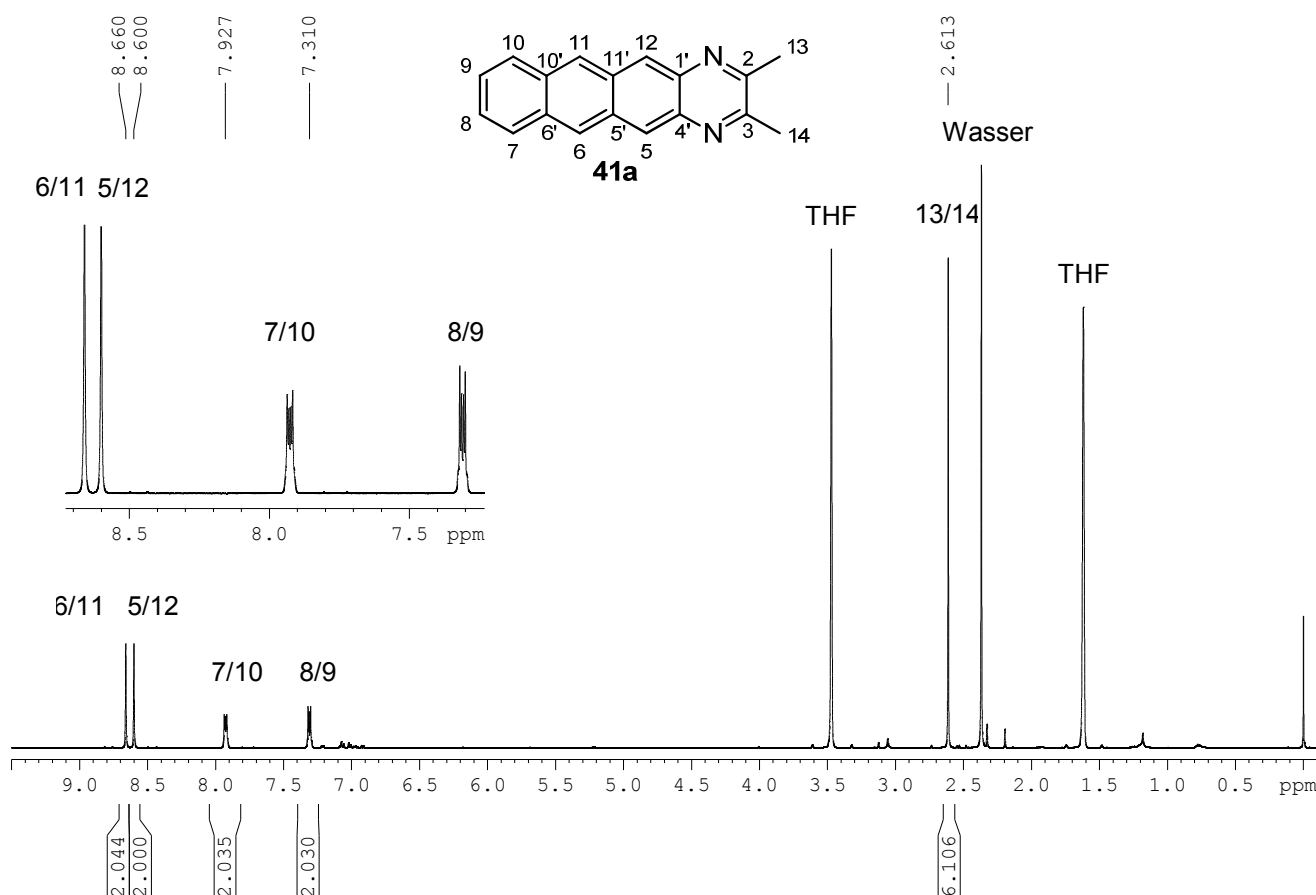


Abbildung 5.5: ¹H-NMR-Spektrum von 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (**41a**) in THF-d₈.

Weiterhin wurde von jeder dieser Verbindungen zusätzlich ein EI-Massenspektrum aufgenommen, welche ebenfalls die erfolgreiche Synthese der Verbindungen **41a-f** belegen.

Da die Löslichkeit dieser Materialien eine Voraussetzung für die Verarbeitung aus Lösung ist, wurde überprüft, in welchen Lösungsmitteln sich die zuvor hergestellten Verbindungen **41a-f** lösen lassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Dabei wurde festgestellt, dass vor allem die phenylsubstituierten Derivate eine Löslichkeit in einem breiten Lösungsmittelspektrum aufweisen. Diese Eigenschaft ermöglicht die Herstellung der halbleitenden Schicht von organischen Feldeffekttransistoren durch z. B. Spin-Coating. Vor allem das hochsiedende Toluol ist dazu geeignet, da durch das langsame Verdunsten des Lösungsmittels eine bessere Kristallisation des Halbleiters ermöglicht wird.

Tabelle 5.2: Löslichkeit der Verbindungen **41a-f** in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

R=	Toluol	Chloroform	THF	2-Methoxyethanol	Dioxan	Aceton	Methanol
a) CH ₃	-	-	+	-	-	-	-
b) CH ₂ Br	-	-	+	-	-	-	-
c) C ₆ H ₅	+	+	+	+	+	-	-
d) C ₆ H ₄ F	+	+	+	+	+	-	-
e) C ₆ H ₄ Br	+	+	+	+	+	-	-
f) C ₆ H ₄ OCH ₃	-	-	+	+	+	+	+

Zur Generierung hochreiner Materialien für die OFET-Anwendung erfolgte anschließend eine klassische Sublimation. Die Sublimationsbedingungen für die Verbindungen **41a-c** sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Abgesehen von 2,3-Bis(brommethyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (**41b**), bei dem es zur teilweisen Zersetzung der Verbindung im Sumpf der Sublimationsapparatur kam, waren die untersuchten Verbindungen sehr gut sublimierbar. Ausbeuteverluste bei der Sublimation kommen dadurch zustande, dass die gereinigten Materialien von dem Kühlfinger abgekratzt und nicht abgespült wurden, um Verunreinigungen durch Lösungsmittel zu vermeiden. Allerdings bleibt dadurch grundsätzlich ein Rückstand des Materials zurück.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Sublimation der Verbindungen **41a-c**. Die Ausbeute an **41b** ist im Vergleich zu den anderen sublimierten Materialien deutlich geringer, da es hier zur thermischen Zersetzung des Materials kommt.

R=	Sublimationstemperatur [°C]	Druck [mbar]	Ausbeute [%]
a) CH ₃	160	1*10 ⁻³	65
b) CH ₂ Br	160-185	1,5*10 ⁻² bis 1*10 ⁻³	12
c) C ₆ H ₅	185	1*10 ⁻³	85

Abbildung 5.6 zeigt die sublimierten Verbindungen **41a-c**, die bei der Sublimation eine kristalline Schicht auf dem Kühlfinger bilden.

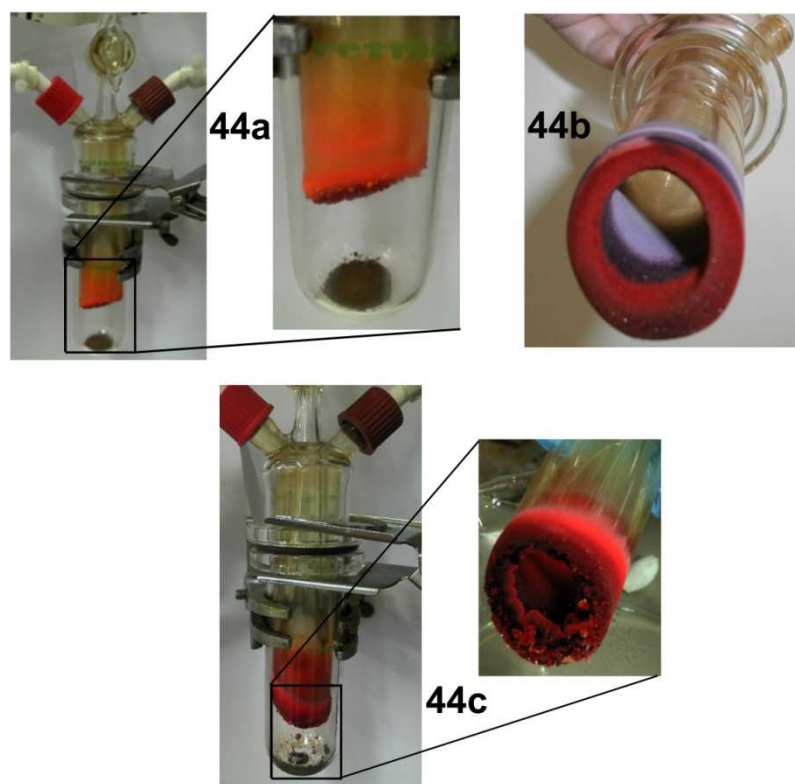


Abbildung 5.6: Verwendete Sublimationsapparatur zur Aufreinigung der Naphtho[2,3-g]chinoxaline (**41a-c**). Die sublimierten Materialien wachsen kristallin auf dem Kühlfinger auf und werden anschließend von dem Kühlfinger entfernt.

Die gute Sublimierbarkeit der Naphtho[2,3-g]chinoxaline ermöglicht weiterhin das Aufdampfen der Verbindungen bei der Transistor-Herstellung. Somit sollten die Naphtho[2,3-g]chinoxaline (**41**) auch interessante Materialien für den Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren sein, da sie aufgrund ihrer guten Löslichkeit und Sublimierbarkeit auf verschiedene Weisen verarbeitet werden können.

5.3 Untersuchungen zur Vergrößerung des konjugierten π -Systems

Wie bereits zuvor diskutiert, sollte aufgrund der Flexibilität, die sich durch die gewählte Synthesestrategie ergibt, die Darstellung von Verbindungen mit einem größeren konjugierten π -System möglich sein. In der hier vorliegenden Dissertation wurde dazu die Synthese von

Naphtho[2,3-*g*]chinoxalin-Dimeren **68a/b** und die Synthese von dem von Pentacen abgeleiteten Molekül **69** untersucht (Abbildung 5.7).

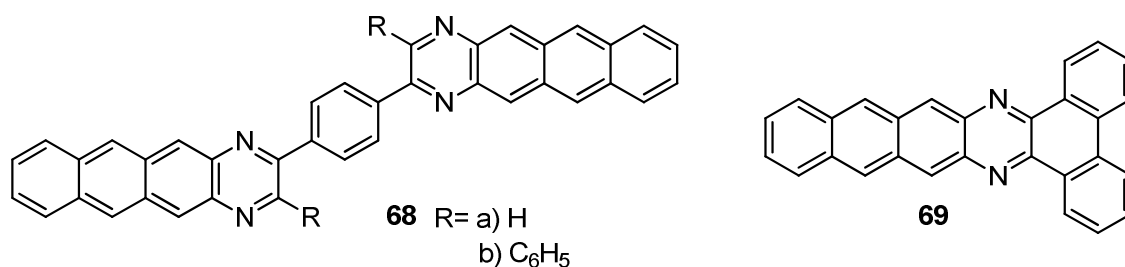
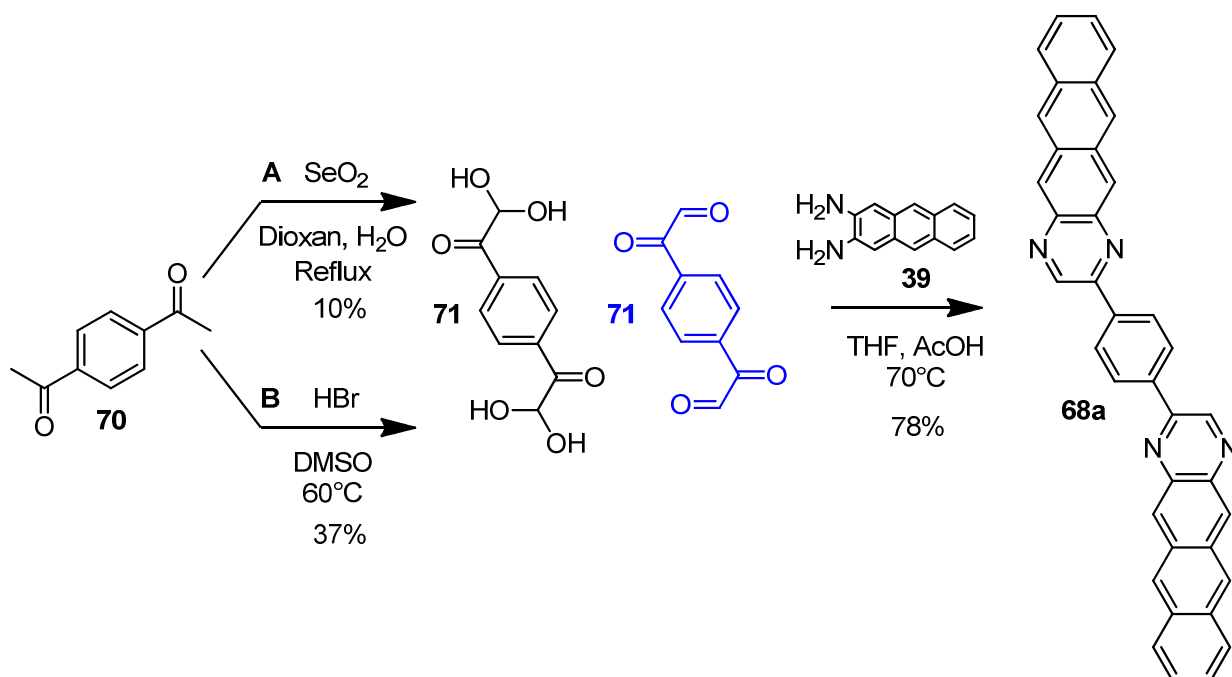


Abbildung 5.7: Strukturformeln der Naphtho[2,3-*g*]chinoxalin-Derivate mit im Vergleich zu den Verbindungen **41a-f** größerem π -System.

Analog zur Synthese der von Tetracen abgeleiteten Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline erfolgte die Darstellung der Dimere **68a/b** aus dem entsprechenden Tetraketon **71** bzw. **75** und 2,3-Diaminoanthracen (**39**).

Die Synthese von Verbindung **68a** ist in Schema 5.3 aufgeführt. Zur Herstellung des 1,4-Phenyldiglyoxals (**71**) wurden zwei literaturbekannte Varianten getestet. Zuerst wurde nach Route A in Anlehnung an die Methode von Wagner und Garrett ^[130] die Oxidation von 1,4-Diacetylbenzol (**70**) mit Selendioxid in Dioxan untersucht. Bei dieser Variante musste darauf geachtet werden, dass das Selen, welches bei der Reaktion gebildet wurde, vollständig vom Produkt abgetrennt wurde. Dies führte im Vergleich zu Variante B zu einer deutlich geringeren Ausbeute von nur 10%. Bei Syntheseroute B ^[131] erfolgte die Darstellung von 1,4-Phenyldiglyoxals (**71**) ebenfalls ausgehend von 1,4-Diacetylbenzol (**70**). Zur Oxidation wurde allerdings 48% HBr zu dem Edukt **70**, das in DMSO gelöst vorlag, zugegeben. Der Vorteil dieser Variante besteht zum einen in der erzielten höheren Ausbeute von 37% im Vergleich zu Variante A und zum anderen darin, dass hier keine Abtrennung des Selens nötig ist. Wie sich in dem in DMSO gemessenen ¹H-NMR-Spektrum zeigt, liegt die Verbindung **71** nur zu einem kleinen Teil als Aldehyd (Singulett bei 9,56 ppm) vor. Der größere Anteil besteht in Übereinstimmung mit der Literatur ^[132] aus dem Tetrahydroxy-Derivat. Die Integrale der Signale bei 8,20 ppm und 5,73 ppm liegen wie erwartet in dem Verhältnis 2:1 vor und sie können den Protonen 2, 3, 5 und 6 bzw. 8 und 10 zugeordnet werden.



Schema 5.3: Syntheseroute zur Darstellung des Dimers **68a**. Zur Synthese des Tetraketons **71** wurden zwei Varianten untersucht, bei der sich die Methode B als vorteilhafter erwies.

Die Umsetzung von einem Äquivalent des so erhaltenen Tetraketons **71** mit zwei Äquivalenten 2,3-Diaminoanthracen (**39**) erfolgte dann nach der Standardmethode in THF unter Essigsäurekatalyse bei 70°C und einer Reaktionszeit von 30 Minuten. Das gewünschte Produkt fiel bei der Reaktion aus und die Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen filtriert. Der erhaltene rote Feststoff wurde mehrfach mit THF gewaschen, um mögliche Verunreinigungen durch die Edukte zu entfernen. Auf diese Weise konnte das Produkt **68a** mit einer sehr guten Ausbeute von 78% erhalten werden. Es ist jedoch unlöslich in den Lösungsmitteln THF, Chloroform oder Toluol. Der Erfolg der Synthese zeigt sich im EI-Massenspektrum (Abbildung 5.9). Hier ist der Molekülpeak bei $m/z = 534$, der gleichzeitig auch der Basispeak ist, deutlich sichtbar.



Abbildung 5.8: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **71** in DMSO-d₆.

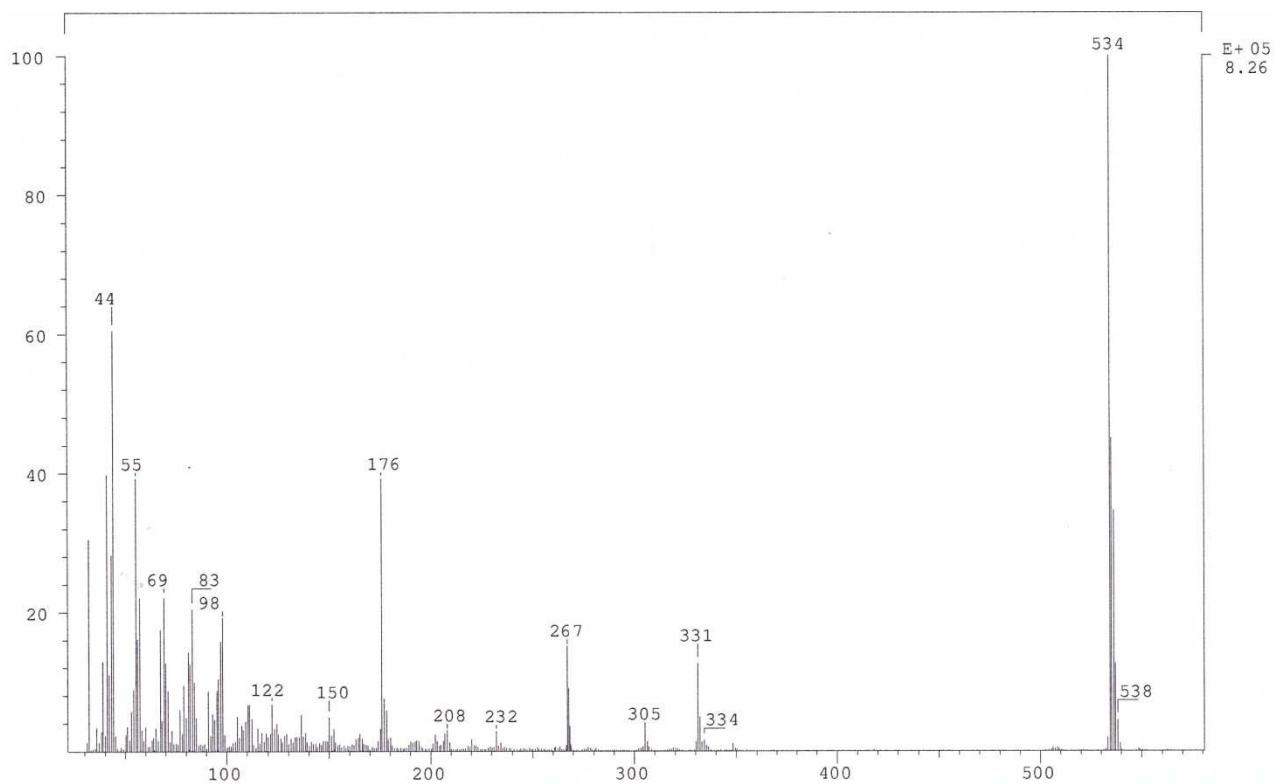
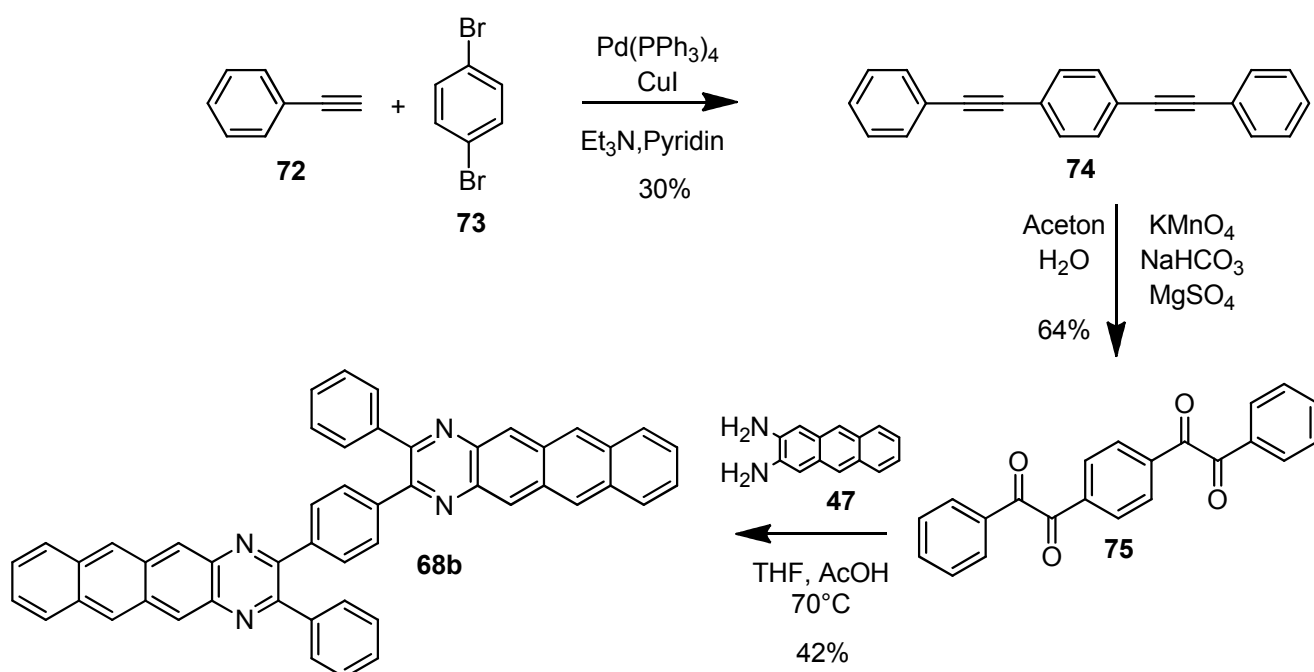


Abbildung 5.9: EI-Massenspektrum von Verbindung **68a**.

Um die Löslichkeit des Naphtho[2,3-g]chinoxalin-Dimers **68a** zu erhöhen wurde, das Dimer **68b** hergestellt. Die Phenylsubstituenten wurden hier zur Löslichkeitssteigerung eingesetzt, da sie sich bereits bei den von Tetracen abgeleiteten Derivaten als nützlich erwiesen hatten. Die dazu nötigen Synthesestufen sind in Schema 5.4 dargestellt.

Zur Herstellung von Tetraketon (**75**) wurde eine zweistufige Synthesesequenz analog der von Jandke et al.^[133] für die Herstellung von 1,3-Bis(phenylglyoxaloyl)benzol entwickelten Synthesestrategie verwendet. Zunächst wurden in einer Sonogashira-Kupplung ein Äquivalent 1,4-Dibrombenzol (**73**) unter Palladium- und Kupferkatalyse mit 2,3 Äquivalenten Phenylacetylen (**72**) umgesetzt. 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (**74**) wurde nach dem Umkristallisieren aus i-Propanol in 30%iger Ausbeute erhalten.



Schema 5.4: Reaktionssequenz zur Darstellung des phenylsubstituierten Dimers **68b**.

Die Oxidation von **74** erfolgte mit Kaliumpermanganat in Aceton unter Zuhilfenahme eines wässrigen Puffersystems bestehend aus Natriumhydrogencarbonat und Magnesiumsulfat. Die Reinigung durch Umkristallisieren in i-Propanol lieferte das Tetraketon **75** mit einer Ausbeute von 64% als feine gelbe Nadeln.

Anschließend wurde im abschließenden Syntheseschritt ein Äquivalent des Tetraketons **75** mit zwei Äquivalenten 2,3-Diaminoanthracen (**39**) in THF/Essigsäure umgesetzt. Das Produkt fällt bei der Reaktion als roter Feststoff aus und kann nach dem Filtrieren, Waschen mit THF

und Trocknen mit einer Ausbeute von 42% erhalten werden. Die Verbindung wurde mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht. Das EI-Massenspektrum besitzt den erwarteten Molekülpeak bei $m/z = 686$ (Abbildung 5.10) und zeigt somit den Erfolg der Synthese an.

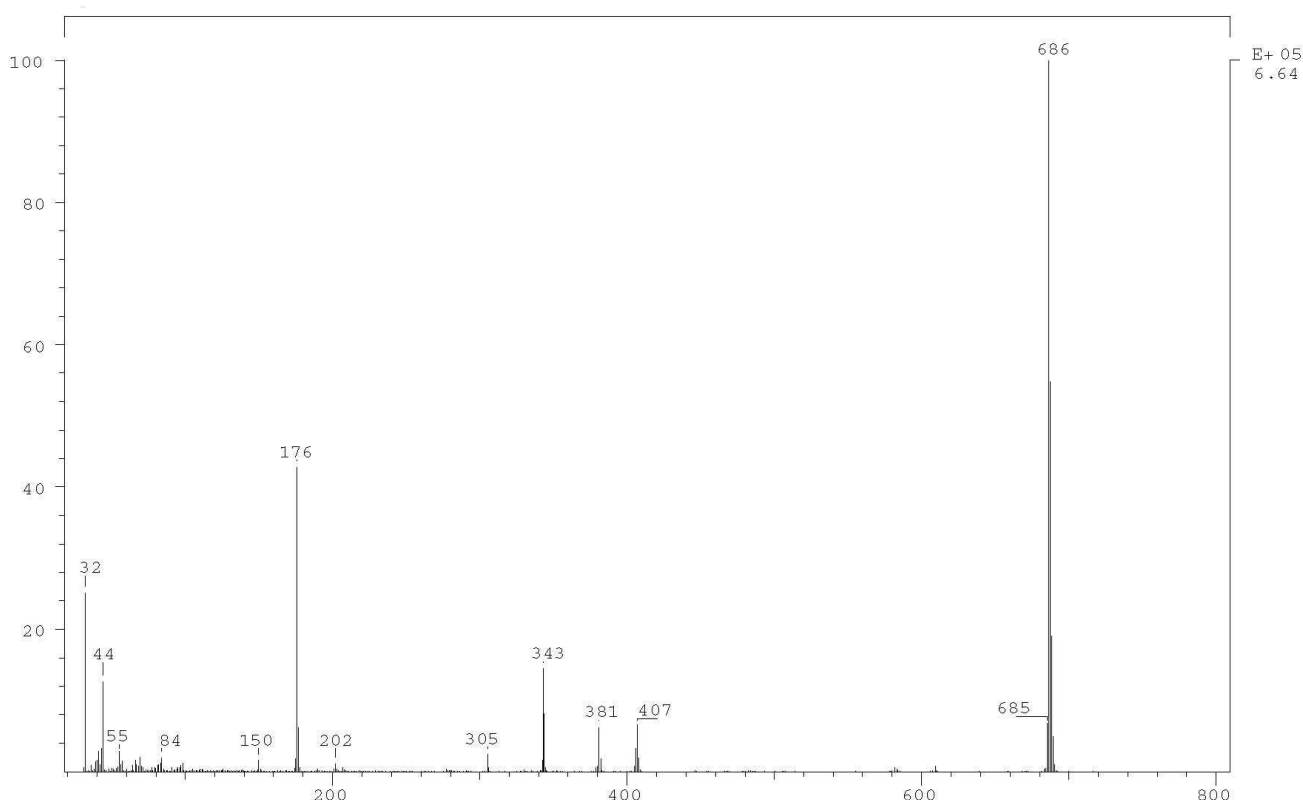
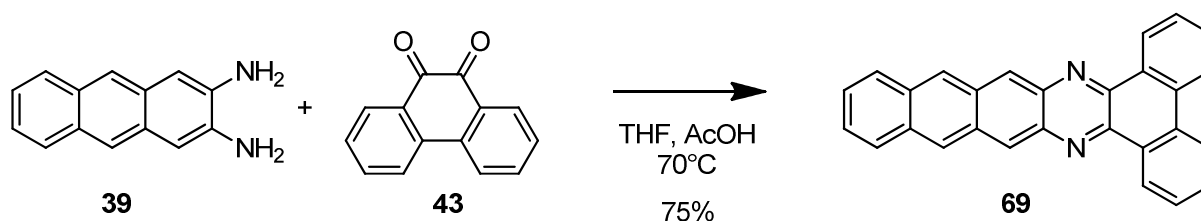


Abbildung 5.10: EI-Massenspektrum von **68b**.

Auch das von Pentacen abgeleitete Derivat **69** konnte nach der gleichen Methode hergestellt werden. Ein Äquivalent des Diamins **39** und ein Äquivalent des Phenanthren-9,10-dions (**43**) wurden in dem THF/Essigsäure 50 Minuten lang auf 70°C erhitzt. Währenddessen bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung abfiltriert, mit THF gewaschen und getrocknet wurde. So wurde das gewünschte Produkt **69** mit einer Ausbeute von 75% erhalten.



Schema 5.5: Reaktionsschema zur Darstellung von Dibenzo[a,c]naphtho[2,3-i]phenazin (**69**). Der Vorteil dieser Reaktionsbedingungen besteht darin, dass das gewünschte Produkt bereits bei der Synthese mit einer hohen Reinheit und Ausbeute ausfällt und deshalb auf aufwendige Reinigungsverfahren verzichtet werden kann.

Das Produkt **69** zeigt eine ausreichende Löslichkeit, um es mit der ^1H -NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Der Bereich des Spektrums, in dem die aromatischen Signale zu finden sind, ist in Abbildung 5.11 gezeigt.

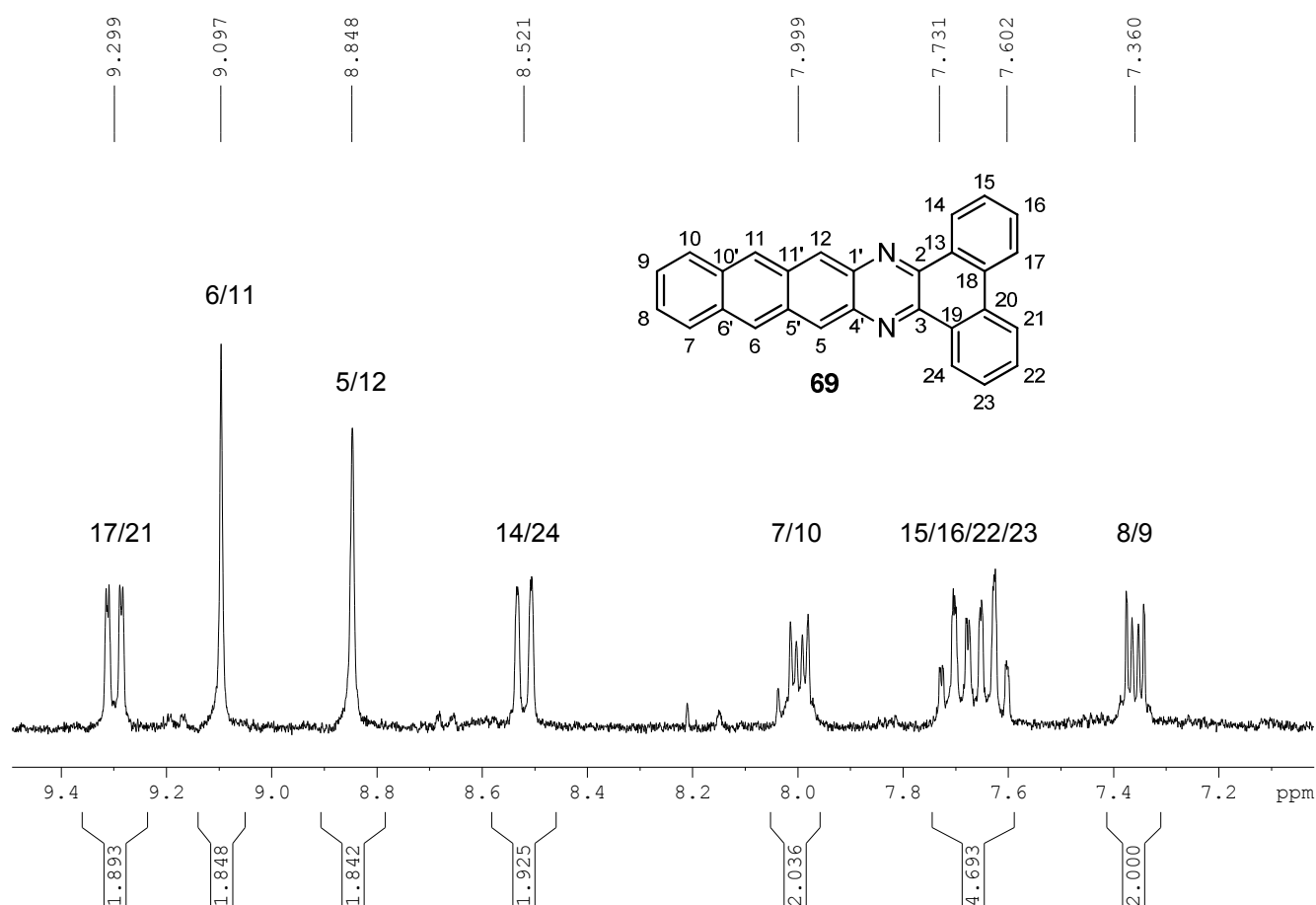


Abbildung 5.11: Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **69** in THF-d_8 .

Das ^1H -Spektrum zeigt die für das Naphtho[2,3-*g*]chinoxalin-Gerüst typischen beiden Singulett-Signale bei 9,10 ppm und 8,85 ppm und die beiden Dublett von Dubletts bei 8,00 ppm bzw. 7,36 ppm.

Allerdings reicht die Konzentration des Analyten in deuteriertem THF nicht aus, um auch die quartären Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum zu detektieren. Hier können nur die chemischen Verschiebungen der CH-Kohlenstoffatome gemessen werden. Zusätzlich wurde von **69** auch ein EI-Massenspektrum aufgenommen (siehe Anhang). Hier ist deutlich der erwartete Molekülionenpeak bei $m/z = 380$ zu erkennen.

Da die Löslichkeit von **69** sehr gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass keine ausreichend dicke Halbleiterschicht aus Lösung für den Transistor erzeugt werden kann. Deshalb wurde die Sublimierbarkeit von Dibenzo[a,c]naphtho[2,3-*i*]phenazin (**69**) untersucht. Die Sublimation erfolgte bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und Temperaturen zwischen 215°C und 220°C. Dibenzo[a,c]naphtho[2,3-*i*]phenazin (**69**) sublimierte unter diesen Bedingungen langsam. Nach einer Sublimationszeit von 97 Stunden konnte es mit einer Ausbeute von 67% erhalten werden. Bei der Sublimation bildete die Verbindung nadelförmige dunkel-violette bis schwarze Kristalle.

Die durchgeführten Synthesen zeigen, dass es möglich ist, von den Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen **41** abgeleitete Verbindungen herzustellen, die ein deutlich größeres konjugiertes π -System aufweisen. Sie belegen die breitgefächerte Einsatzmöglichkeit der Reaktionsbedingungen und damit die mögliche Flexibilität im Moleküldesign.



Abbildung 5.12: Die dunkel-violetten bis schwarzen Kristalle des sublimierten Dibenzo[a,c]naphtho[2,3-*i*]phenazins (**69**).

5.4 Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline mit funktionellen Substituenten

Wie bereits in Kapitel 3 angedeutet, können die terminalen Substituenten R nicht nur zur Erhöhung der Löslichkeit der synthetisierten Verbindungen beitragen, sondern sie können auch dazu eingesetzt werden, um Gruppen einzuführen, die eine zusätzliche Funktion im Molekül erfüllen. Beispielsweise können polymerisierbare Einheiten, wie in Verbindung **76**, an die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) angefügt werden, die den Einsatz der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) als Monomer in einer Polymerisation ermöglichen würden. Biphenyle sind dafür bekannt, dass die Phenyl-Ringe nicht planar zueinander, sondern gegeneinander verdreht vorliegen. Deshalb sollen die Biphenyleinheiten in dem Monomer **76** dafür sorgen, dass es bei der Radikalischen Polymerisation nicht zu einer vollständigen Delokalisierung des Radikals über das gesamte Molekül kommt, da durch die Verdrehung der Phenylringe die Konjugation unterbrochen oder zumindest weniger ausgeprägt sein sollte.

Außerdem können durch die Reste R derartige funktionale Gruppen in die Molekülstruktur der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) eingeführt werden, die die Möglichkeit für eine chemische Anbindung der Moleküle an die Zinkoxidoberfläche schaffen. Allgemein handelt es sich bei funktionellen Gruppen, die chemisch an Zinkoxid-Oberflächen anbinden können, meist um Carbonsäure-, Phosphonsäure- sowie OH- oder NH₂-Gruppen. Beispiele für solche Moleküle sind die in Abbildung 5.13 zu sehenden Verbindungen **77** und **78**, die im Rahmen dieser Dissertation hergestellt wurden. Der Propyl-Spacer in der Phosphonsäure **78** erhöht dabei die Flexibilität des Moleküls auf der Oberfläche der Partikel.

Die Synthese des vinylischen Monomers **76** erfolgte, ausgehend von 4,4'-Dibrombenzil (**79**), über zwei aufeinanderfolgende Suzukikupplungen und anschließende Zyklisierung zum Pyrazinring. Zuerst wurde ein Äquivalent 4,4'-Dibrombenzil (**79**) mit einem Äquivalent Phenylboronsäure (**80**) unter Palladium-Katalyse in einem Gemisch aus 1M K₂CO₃ (aq) und Toluol (1:1) in Anlehnung an ein Syntheseprotokoll von Liu^[134] umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt bestand aus einem Gemisch aus dem Edukt, 4,4'-Dibrombenzil (**79**), dem gewünschten Produkt **81** und dem doppelten Kopplungsprodukt 4,4'-Diphenylbenzil. Deshalb wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan : Chloroform 1:1). Aufgrund der Bildung des Nebenproduktes konnte **81** lediglich mit einer Ausbeute von 46% isoliert werden. Die Suzukikupplung des reinen Produktes **81** mit 4-Vinylphenylboronsäure (**82**), die nach dem gleichen Syntheseprotokoll erfolgte, lieferte eine deutlich höhere Ausbeute von 93% nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Hier stand im

Gegensatz zum Auftaktschritt keine weitere Position für eine Kupplungsreaktion zur Verfügung, weshalb es nicht zu einer Ausbeutereduktion durch Nebenproduktbildung kam.

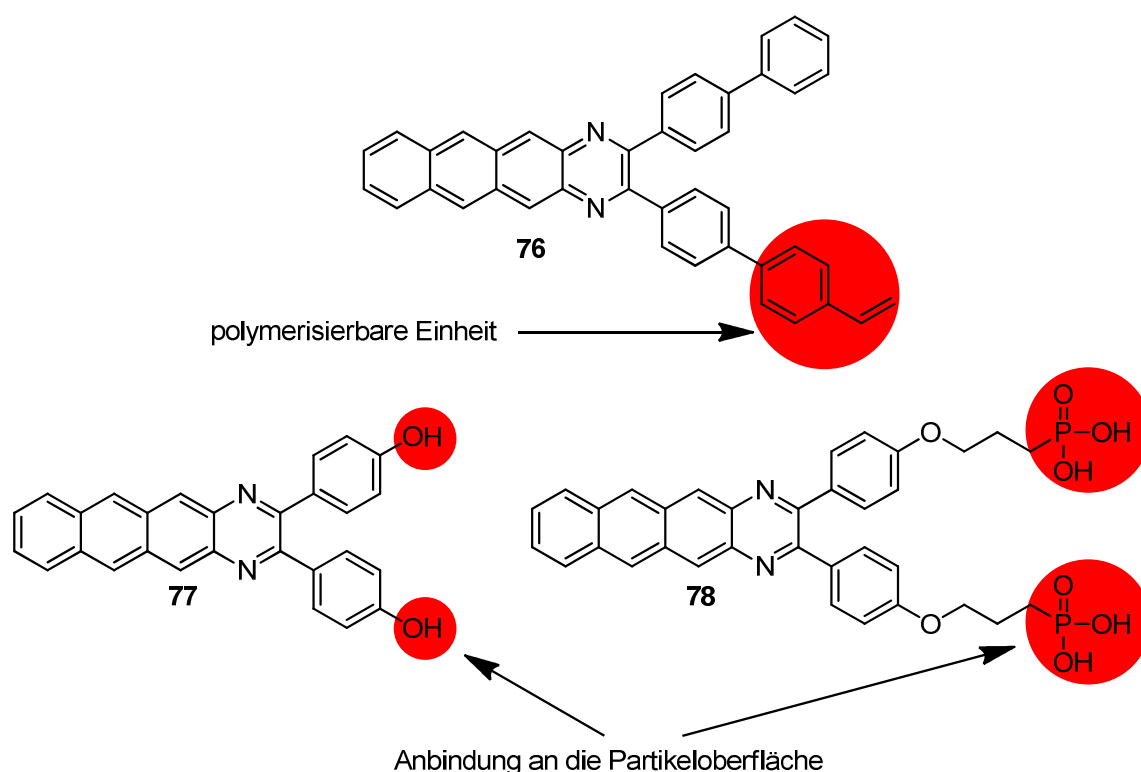
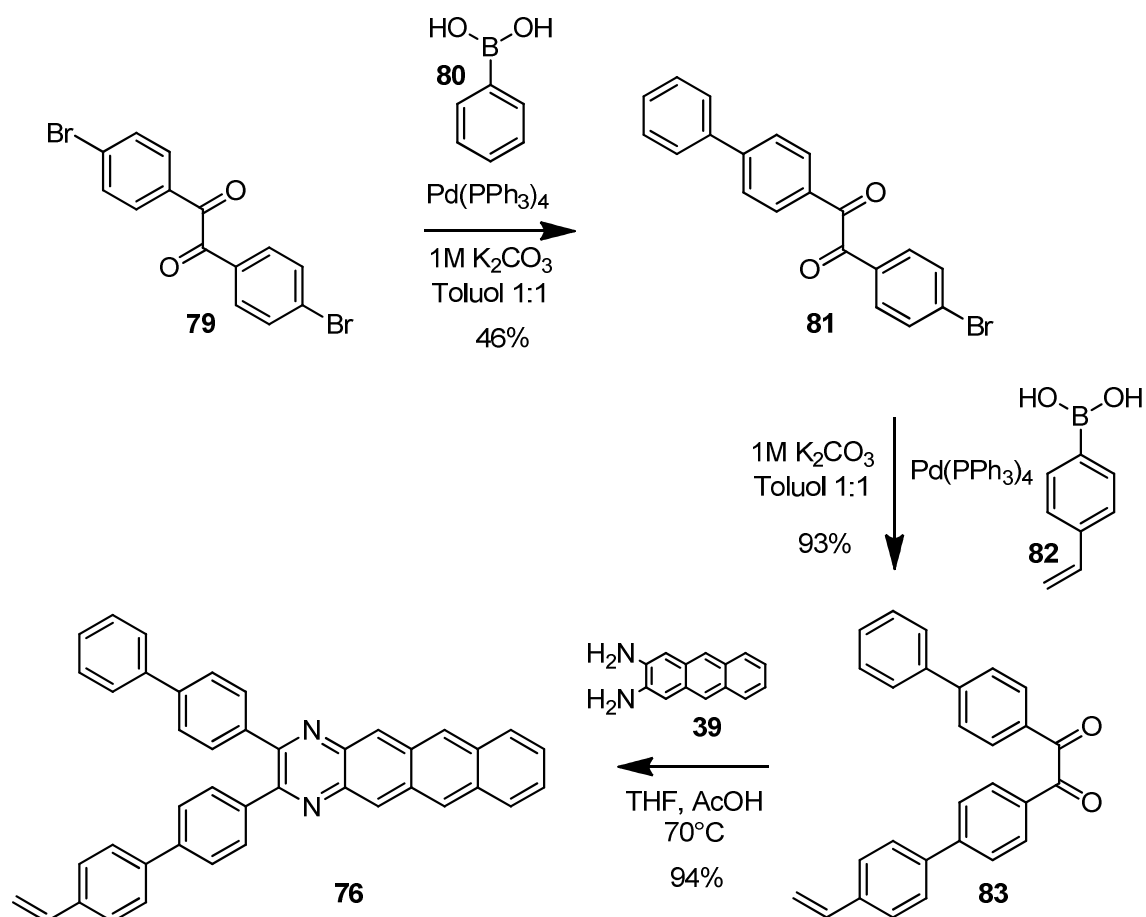


Abbildung 5.13: Hergestellte Naphtho[2,3-g]chinoxaline, die zusätzliche funktionelle Gruppen tragen (rot unterlegt). Bei den funktionellen Gruppen kann es sich entweder um eine polymerisierbare Einheit (Molekül **76**) oder um eine Gruppe handeln, die eine chemische Anbindung an die Partikeloberfläche ermöglicht (Moleküle **77** und **78**)

Im abschließenden Reaktionsschritt erfolgte dann der Aufbau des Pyrazinringes durch säurenkatalysierte Iminbildung zwischen dem Diketon **83** und 2,3-Diaminoanthracen (**39**) mit einer sehr guten Ausbeute von 94 %. Die erfolgreiche Darstellung des Monomers **76** zeigt sich beispielsweise im ¹H-NMR-Spektrum, denn zum einen sind die typischen Signale für die Naphtho[2,3-g]chinoxaline, die den erfolgreichen Ringschluss anzeigen, vorhanden. Zum anderen sind auch die typischen Signale des Styryl-Restes zu sehen. Die exakte Zuordnung der Signale erfolgte über HSQC- und HMBC-Spektren.



Schema 5.6: Reaktionsschema zur Darstellung des Monomers **76**.

Das nach Schema 5.6 erhaltene Monomer **76** wurde dann in einer radikalischen Polymerisation eingesetzt. Dazu wurde AIBN als Initiator verwendet. Jedoch konnte weder bei der Verwendung von 0,01 mol% noch beim Einsatz von 0,1 mol% Initiator Polymer isoliert werden. Das Monomer konnte zurückgewonnen werden. Unter Berücksichtigung der Molekülstruktur des verwendeten Monomers könnte das ausgedehnte π -System des Monomers für das Ausbleiben der Polymerisation verantwortlich sein. Denn wenn es zur Bildung des Radikals in Benzyl-Position des Monomers kommt, kann dieses Radikal über das gesamte π -System des Monomers delokalisiert werden. Dadurch erfährt es eine erhebliche Stabilisierung und ist somit unreaktiv in der radikalischen Polymerisation. Allerdings sind die Phenylringe in Biphenylen gewöhnlich gegeneinander verdreht, sodass eine ausreichende Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen fraglich ist. Da jedoch die Polymerisation des hier untersuchten Monomers ausbleibt, kann davon ausgegangen werden, dass diese strukturelle Störung nicht ausreichend ist, um die Delokalisierung des Radikals zu unterbinden und damit die Polymerisation zu ermöglichen.

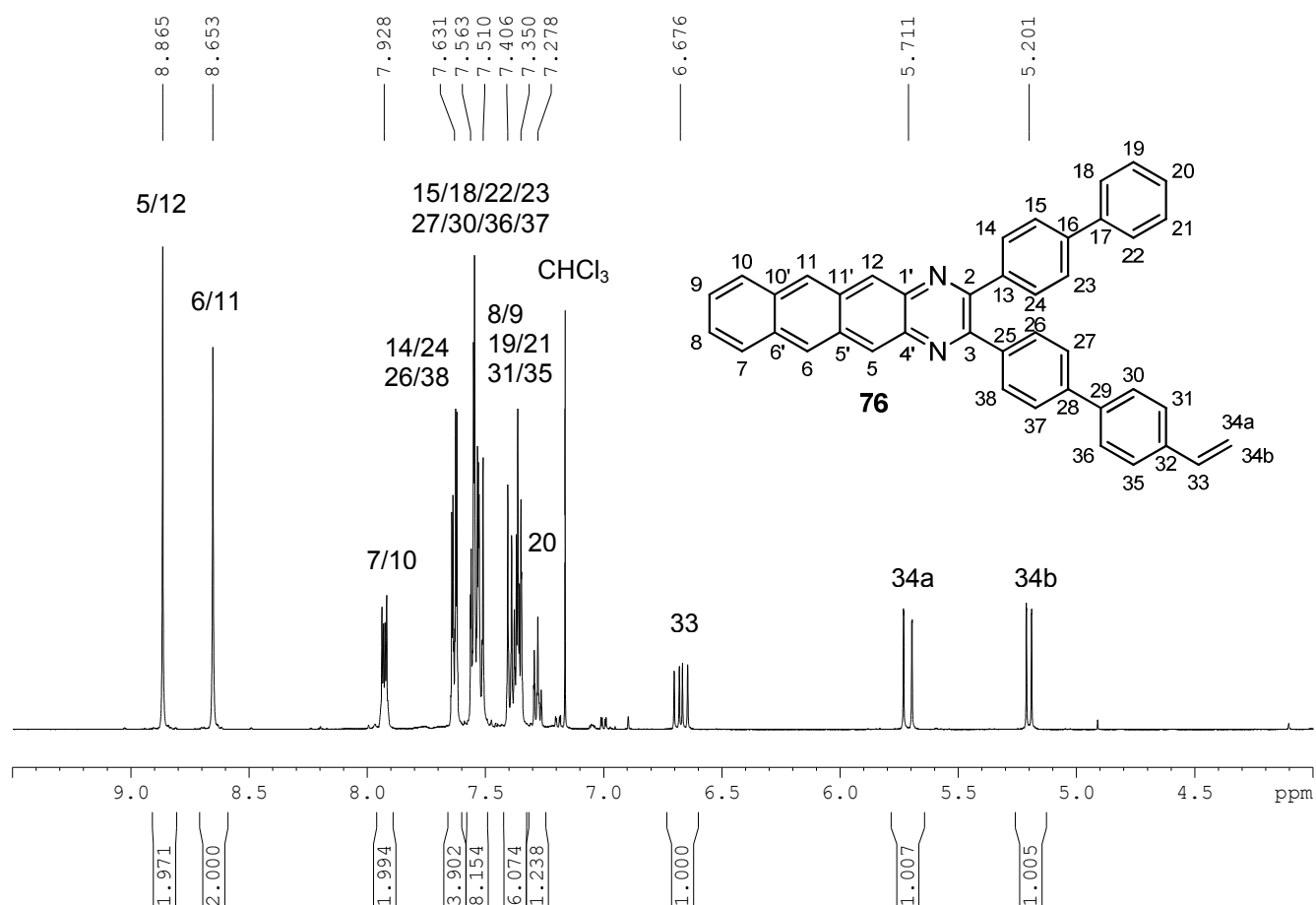
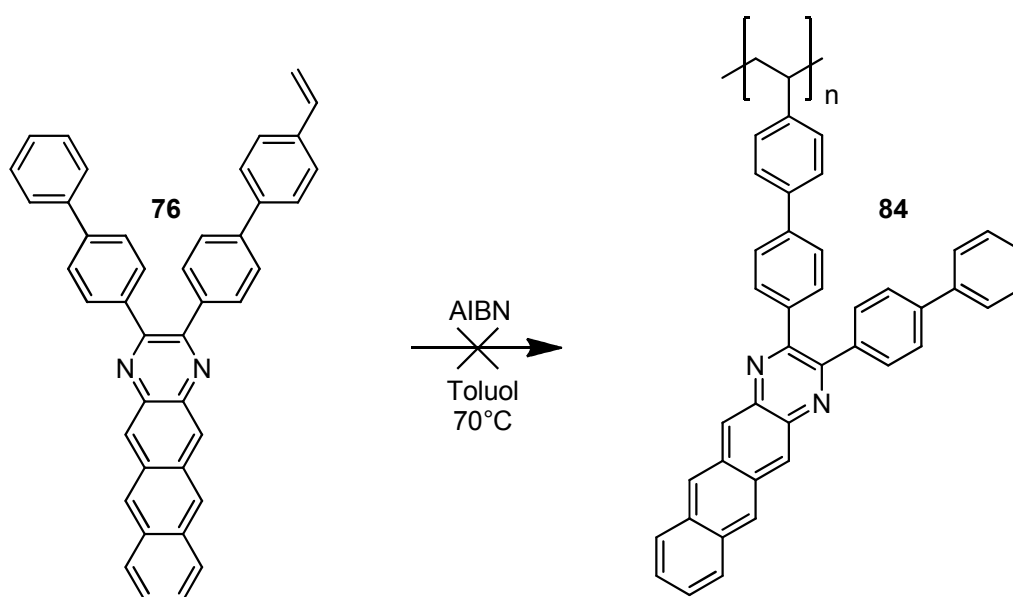
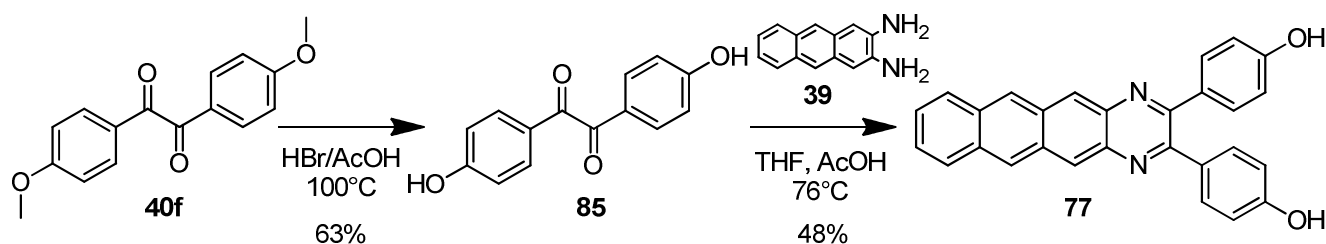


Abbildung 5.14: ^1H -NMR-Spektrum des Monomers **76** in CDCl_3 .



Schema 5.7: Radikalische Polymerisation des Naphtho[2,3-*g*]chinoxalin-Monomers **76** unter der Verwendung von AIBN als Initiator. Es wurde jedoch kein Polymer **84** isoliert, das Monomer **76** konnte zurückgewonnen werden.

Zur Herstellung von Naphtho[2,3-g]chinoxalin-Derivaten, die an die ZnO-Partikeloberfläche anbinden können, wurden sowohl OH-Gruppen als auch Phosphonsäure-Gruppen an das Naphtho[2,3-g]chinoxalin-Gerüst angefügt. Das Hydroxy-Derivat **77** wurde nach der in Schema 5.8 gezeigten Synthesesequenz hergestellt.



Schema 5.8: Gezeigt ist die Synthese von 2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (**77**).

Die Darstellung des 4,4'-Dihydroxybenzils (**85**) erfolgte analog zu der Vorschrift von Bui^[135]. Zunächst wurde Anisil (**40f**) in einer Mischung aus Eisessig und 48%iger HBr 66,5 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen und Extrahieren mit Essigester wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde dann mit Hilfe der Säulenchromatographie gereinigt. Dazu wurde ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus Dichlormethan und Aceton im Verhältnis 85:15 verwendet. Das gewünschte Produkt **85** konnte in 63%iger Ausbeute erhalten werden. Dieses wurde anschließend mit 2,3-Diaminoanthracen (**39**) in mit Essigsäure versetztem THF zu 2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (**77**) umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert. Das Produkt **77** wurde mit einer Ausbeute von 48% erhalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.15 zu sehen. Es weist die typischen Signale des Naphtho[2,3-g]chinoxalin-Gerüsts auf, die die erfolgreiche Synthese der Verbindung **77** anzeigen. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte hier über HSQC- und HMBC-Spektren.

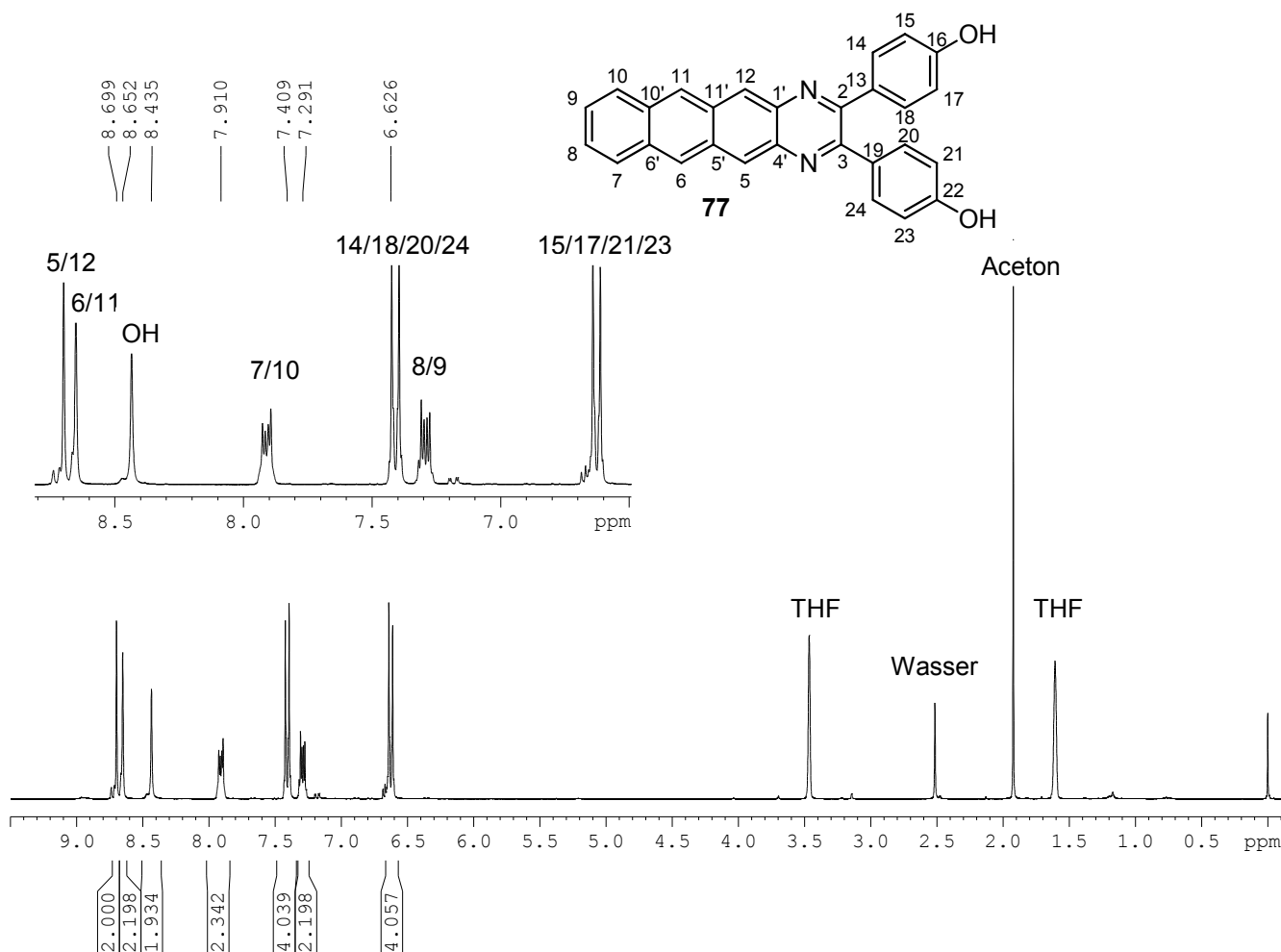
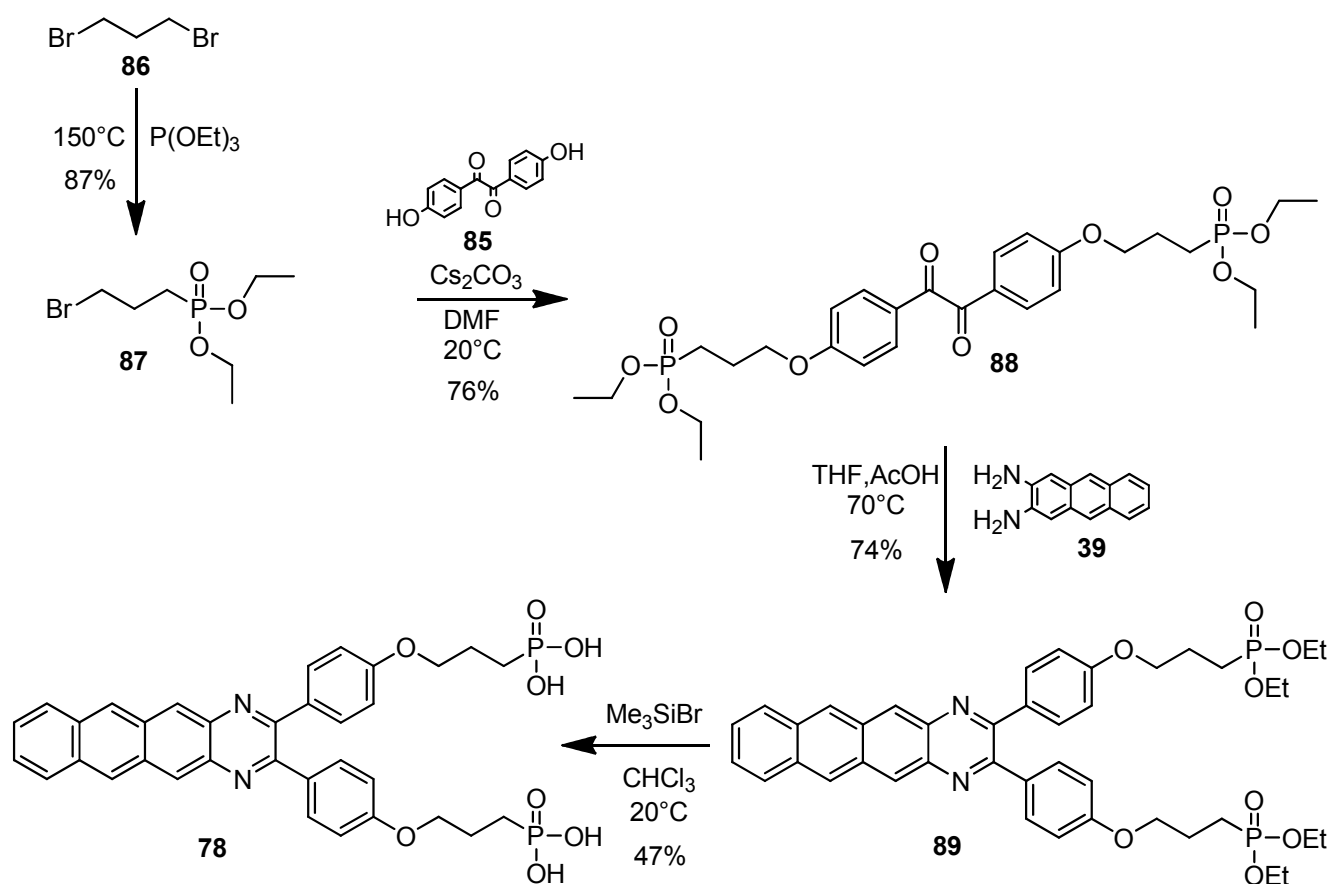


Abbildung 5.15: ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (**77**) in THF- d_8 .

4,4'-Dihydroxybenzil (**85**) wurde nicht nur für die Synthese von **77** verwendet, sondern es diente auch als Ausgangsverbindung für die Synthese der Phosphonsäure **78**. Diese sollte im Gegensatz zu dem Dihydroxy-Derivat **77** eine stärkere chemische Anbindung an die Partikeloberfläche ermöglichen, da die Phosphonsäure theoretisch über alle drei Sauerstoffatome an die Oberfläche binden kann.

Im ersten Syntheseschritt wurde 1,3-Dibrompropan (**86**) mit Triethylphosphit in einer Michaelis-Abruzov-Reaktion nach einer Vorschrift von Kosolapoff^[136] bei 150°C umgesetzt. Dabei wurde das als Koppelprodukt entstehende Ethylbromid bereits während der Reaktion destillativ entfernt. Nach einer zusätzlichen Vakuumdestillation wurde (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester (**87**) als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute betrug 87%. Anschließend erfolgte die Darstellung des Benzil-Derivats **88** in einer Williamsonschen Ethersynthese, bei der Cäsiumcarbonat als Base^[137] verwendet wurde. Zunächst wurde dazu in trockenem und entgastem DMF ein Äquivalent des 4,4'-Dihydroxybenzils (**85**) mit zwei

Äquivalenten Cs_2CO_3 deprotoniert. In einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion entstand dann mit zwei Äquivalenten des Bromids **87** das Benzil-Derivat **88** in einer Ausbeute von 76%.



Schema 5.9: Darstellung der Phosphonsäure **78** zur Anbindung der Naphtho[2,3-g]chinoxaline an die ZnO-Oberfläche.

Anschließend wurde das Naphtho[2,3-g]chinoxalin-Derivat **89** durch säurekatalysierte zweifache Iminbildung in THF dargestellt. Dieses konnte mit einer Ausbeute von 74% als rotes zähflüssiges Öl erhalten werden, welches beim Stehen langsam erstarrte. Um die beiden Phosphonsäure-Gruppen zu entschützen, wurde das Naphtho[2,3-g]chinoxalin **89** nach einer abgewandelten Vorschrift von Blackburn und Ingelson^[138] mit Trimethylsilylbromid in abs. Chloroform umgesetzt. Nach abschließender wässriger Hydrolyse konnte das Naphtho[2,3-g]chinoxalin **78** in einer Ausbeute von 47% als roter Feststoff erhalten werden. Der Erfolg der Darstellung von **78** zeigt sich zum einen im NMR- und im ESI-Massenspektrum und zum anderen im ATR-Infrarot-Spektrum. Das ^1H -NMR und das IR-Spektrum sind in der Abbildung 5.16 und in der Abbildung 5.17 zu sehen. Die Zuordnung der Banden des IR-Spektrums findet sich in Tabelle 5.4.

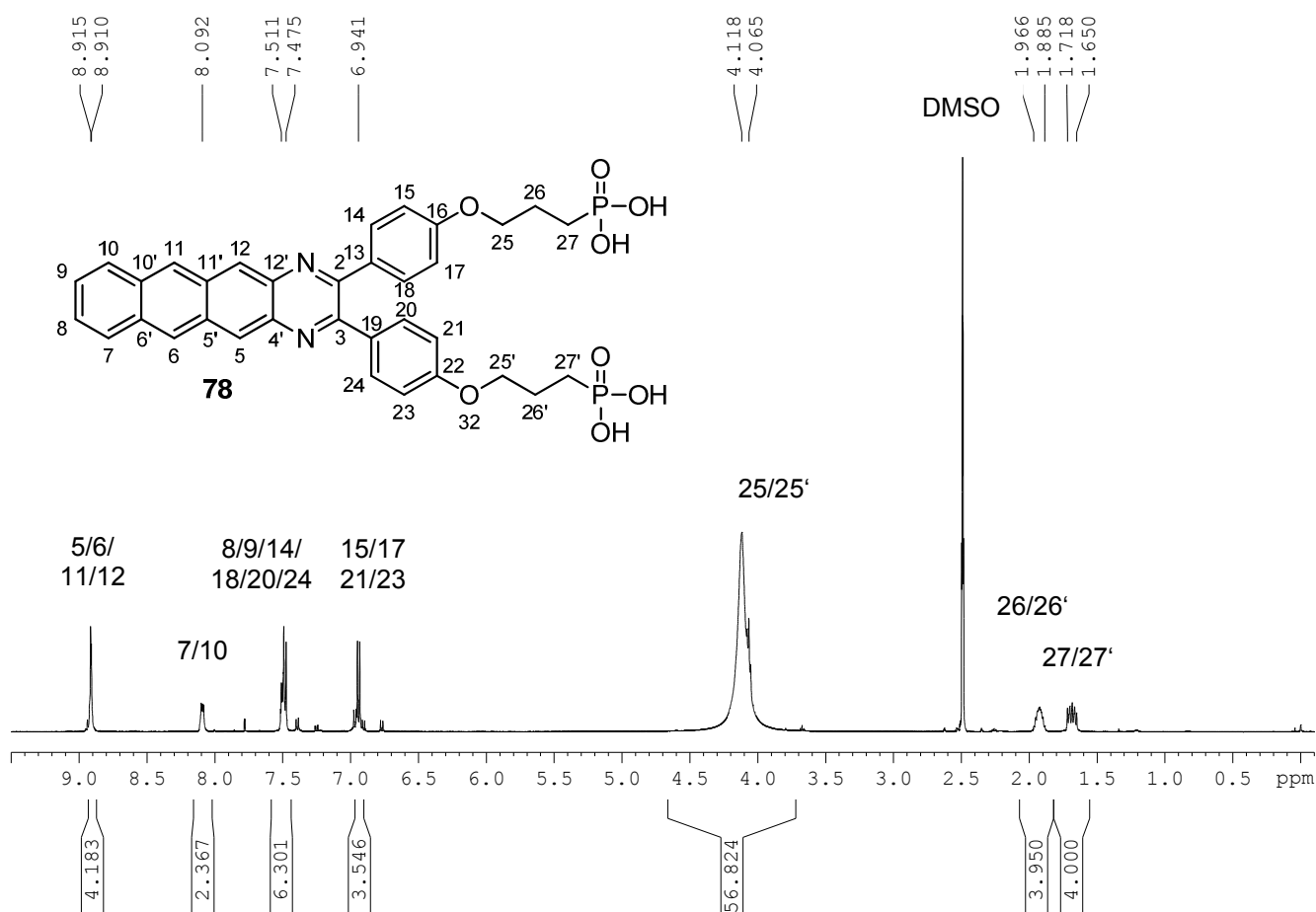


Abbildung 5.16: ^1H -NMR-Spektrum der Phosphonsäure **78** in DMSO-d_6 .

Tabelle 5.4: Zuordnung^[139] der IR-Banden von Verbindung **78**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
3038	(C-H) Valenzschwingung in Aromaten
2878	(CH ₂) Valenzschwingung in Alkanen
2766 - 2582	(O=P-OH) OH in H-Brücken
1676	(C=C) Valenzschwingung in Aromaten
1593	(C=C) Valenzschwingung in Aromaten
1510	(C=C) Valenzschwingung in Aromaten
1464	(CH ₂) Deformationsschwingung
1419	(OH) Deformationsschwingung
1251	(P=O), (C-O) Valenzschwingung in Arylalkylethern
1175	(P-O) Valenzschwingung
983 - 905	(P-O-H) Valenzschwingung
834	(C-H) zwei benachbarte aromatische Protonen, 1,4-Disubstitution
743	(C-H) vier benachbarte aromatische Protonen, 1,2-Disubstitution

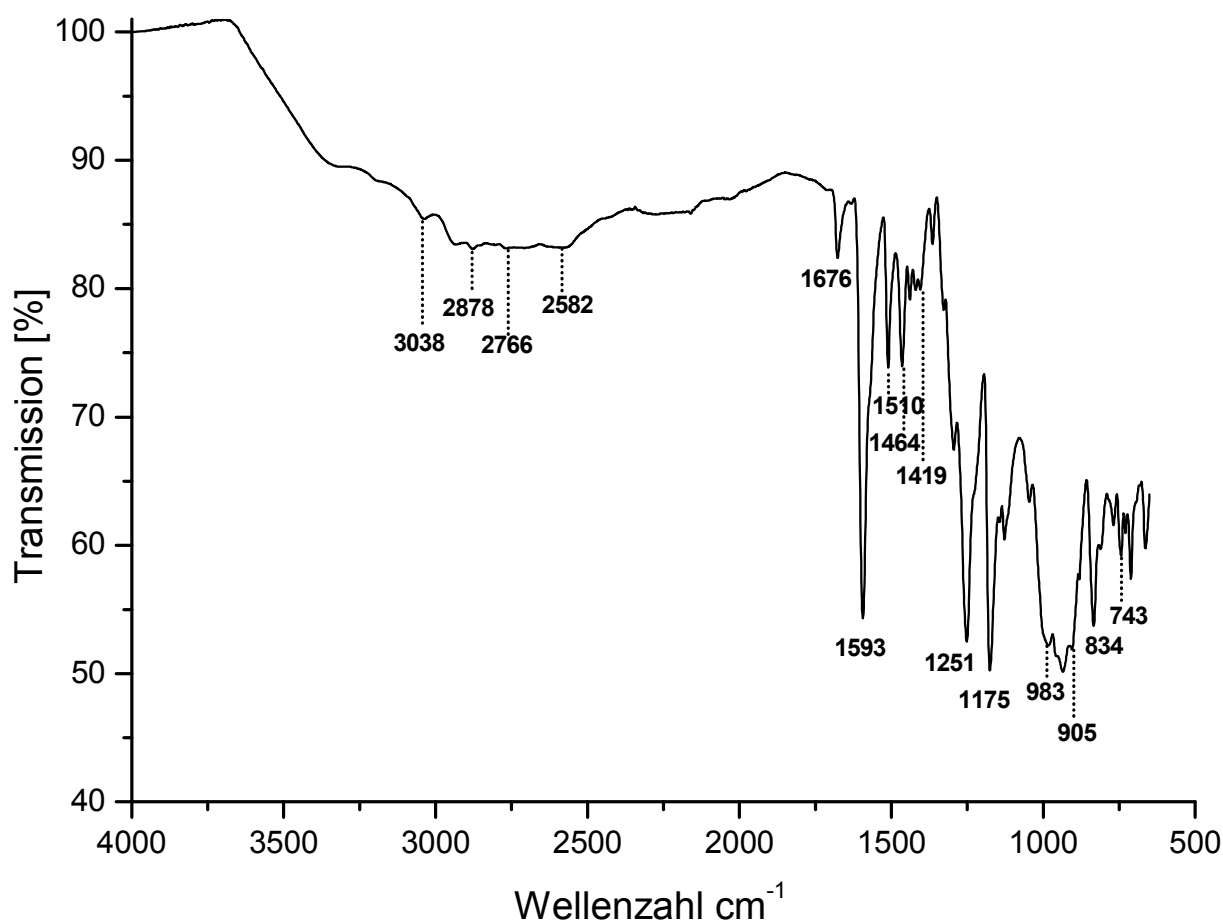


Abbildung 5.17: ATR-Infrarot-Spektrum der Phosphonsäure **78**.

Nach der erfolgreichen Darstellung der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **77** und **78** wurde getestet, ob diese Verbindungen an die Oberfläche der ZnO-Nanopartikel binden. Dazu wurde jeweils eine Probe der Partikel der methanolischen Dispersion mit einer gesättigten Lösung des jeweiligen Funktionalisierungsreagenzes **77** bzw. **78** in Methanol versetzt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 5.18 gezeigt.

Während bei der Zugabe des Dihydroxy-Derivates **77** die Dispersion bestehen bleibt, fallen die Partikel bei der Zugabe der Phosphonsäure **78** zügig aus und bilden einen orangefarbenen Bodensatz. Beim Vergleich der TEM-Bilder der unfunktionalisierten ZnO-Nanopartikel (Mitte) mit den funktionalisierten (Abbildung 5.18, außen) fällt auf, dass durch die Funktionalisierung eine deutlich stärkere Agglomeration der Partikel ausgelöst wird. Bei den mit der Phosphonsäure **78** funktionalisierten Partikeln ist diese besonders stark ausgeprägt. Hier finden sich im TEM-Bild ausschließlich große Agglomerate wie das in Abbildung 5.18 unten links gezeigte. Ein Grund für die ausgeprägte Agglomeration bei der Funktionalisierung mit der Phosphonsäure **78** könnte sein, dass durch das Vorhandensein von zwei Phosphonsäure-

Gruppen am Naphtho[2,3-g]chinoxalin-Gerüst und die Verwendung des Propyl-Spacers die Moleküle die Möglichkeit besitzen, nicht nur an einen sondern gleichzeitig an mehreren Partikeln anzubinden (Abbildung 5.19). Zusätzlich verändern die Funktionalisierungsreagenzien die Oberfläche der Partikel so stark, dass die Agglomeration der Partikel begünstigt wird.

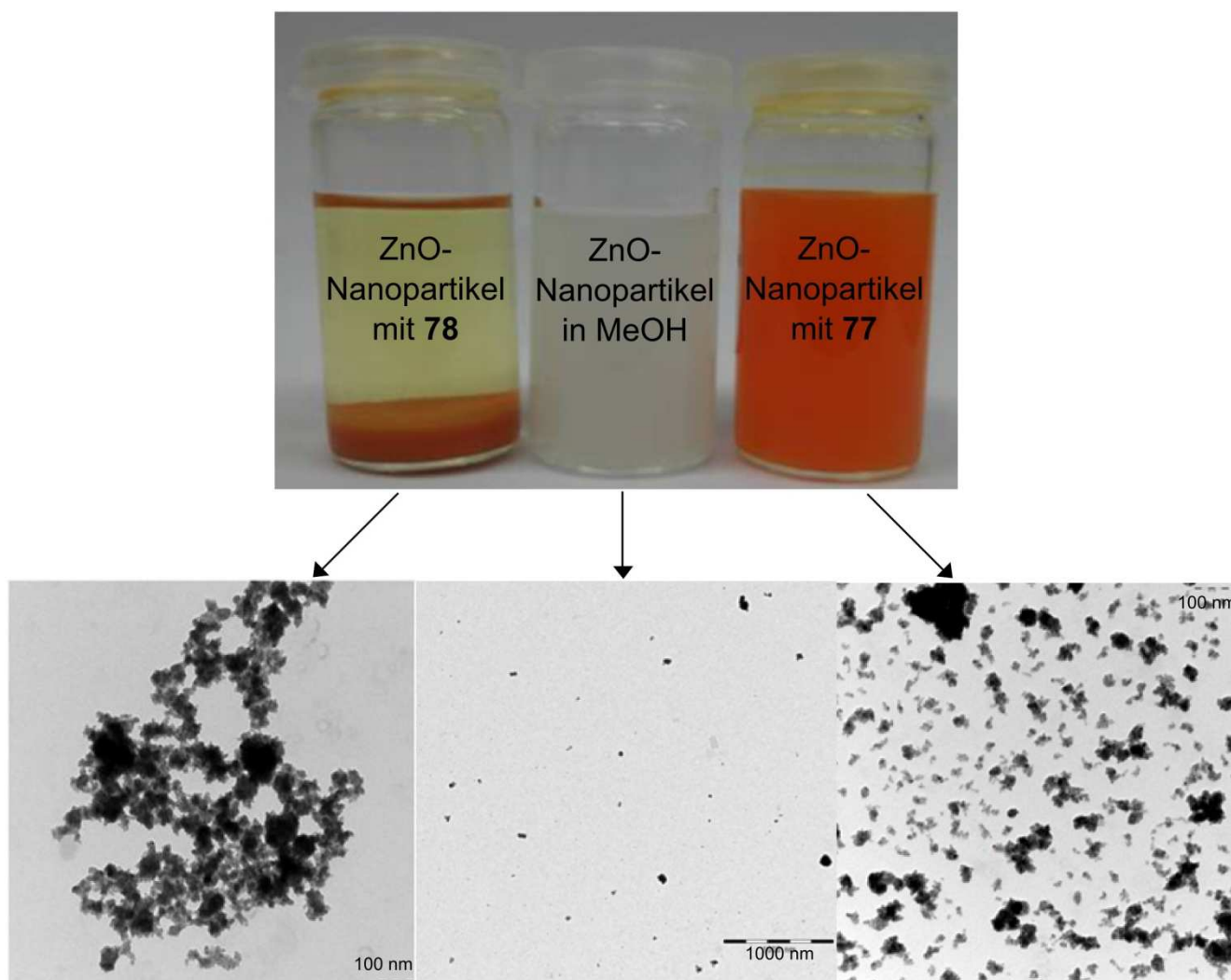


Abbildung 5.18: Oben: Funktionalisierung der methanolischen ZnO-Nanopartikel mit dem Dihydroxy-Derivat **77** und der Phosphonsäure **78**. Bei der Zugabe der Phosphonsäure **78** fallen die Partikel aus, und es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Die überstehende Lösung ist gelb gefärbt. Unten: TEM-Aufnahmen der ZnO-Nanopartikel-Dispersion mit (links und rechts) und ohne (Mitte) Funktionalisierungsreagenz.

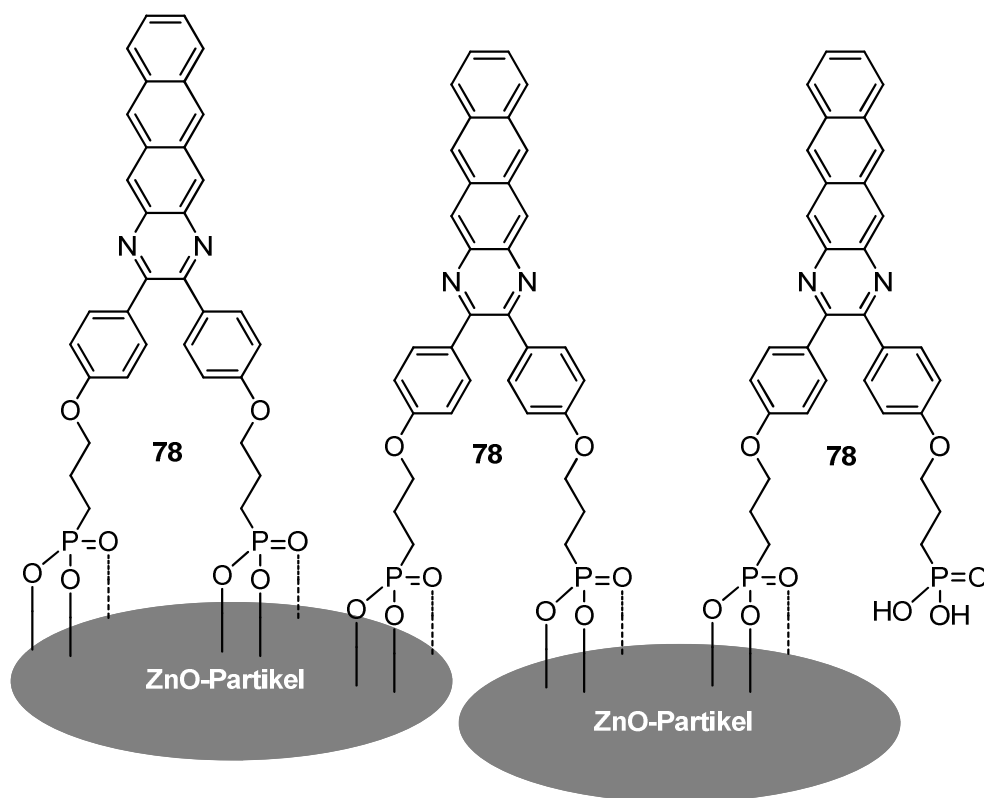


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung der Anbindungsmöglichkeiten der Phosphonsäure **78** an die ZnO-Oberfläche. Aufgrund der Flexibilität des Moleküls ist es auch denkbar, dass das Molekül an zwei Partikel anbinden kann.

Die mit **78** funktionalisierten Partikel wurden mit Hilfe der ATR-Infrarot-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 5.20 mit dem Spektrum der unfunktionalisierten ZnO-Nanopartikel verglichen. Dabei kann festgestellt werden, dass die Intensität der COO-Banden bei 1575 cm^{-1} und 1417 cm^{-1} im Vergleich zur Intensität der OH-Bande bei 3373 cm^{-1} deutlich abgenommen hat. Daraus kann abgeleitet werden, dass durch die Anbindung der Phosphonsäure **78** die Acetat-Gruppen auf der Oberfläche verdrängt werden. Weiterhin besitzt das IR-Spektrum zusätzliche Banden bei 1248 , 1177 , 1053 und 1007 cm^{-1} , die dem Funktionalisierungsreagenz zugeordnet werden können (Tabelle 5.5). Außerdem fällt auf, dass die starke P-O-H Bande, die sich im IR-Spektrum der Phosphonsäure **78** zwischen 905 cm^{-1} und 983 cm^{-1} befand (Tabelle 5.4), nicht mehr vorhanden ist. Dagegen tauchen im IR-Spektrum der funktionalisierten Partikel zwei neue, breite Banden bei 1007 cm^{-1} und 1053 cm^{-1} auf, die auf eine Anbindung der Phosphonsäure an die Partikeloberfläche hindeuten können^[140]. Zudem kann die Bande bei 1053 cm^{-1} der Streckschwingung der PO_3^{2-} -Gruppe zugeordnet werden, die über mehrere O-Atome an die Oberfläche gebunden sein kann. Daraus kann geschlossen werden, dass mehrere Anbindungsmöglichkeiten der Phosphon-

säure-Gruppe vorliegen, wobei die zweizählige am wahrscheinlichsten ist^[140b]. Die Banden bei 1248 cm⁻¹ und 1177 cm⁻¹ können analog zur ungebundenen Phosphonsäure **78** der P=O bzw. P-O-Schwingung zugeordnet werden^[139].

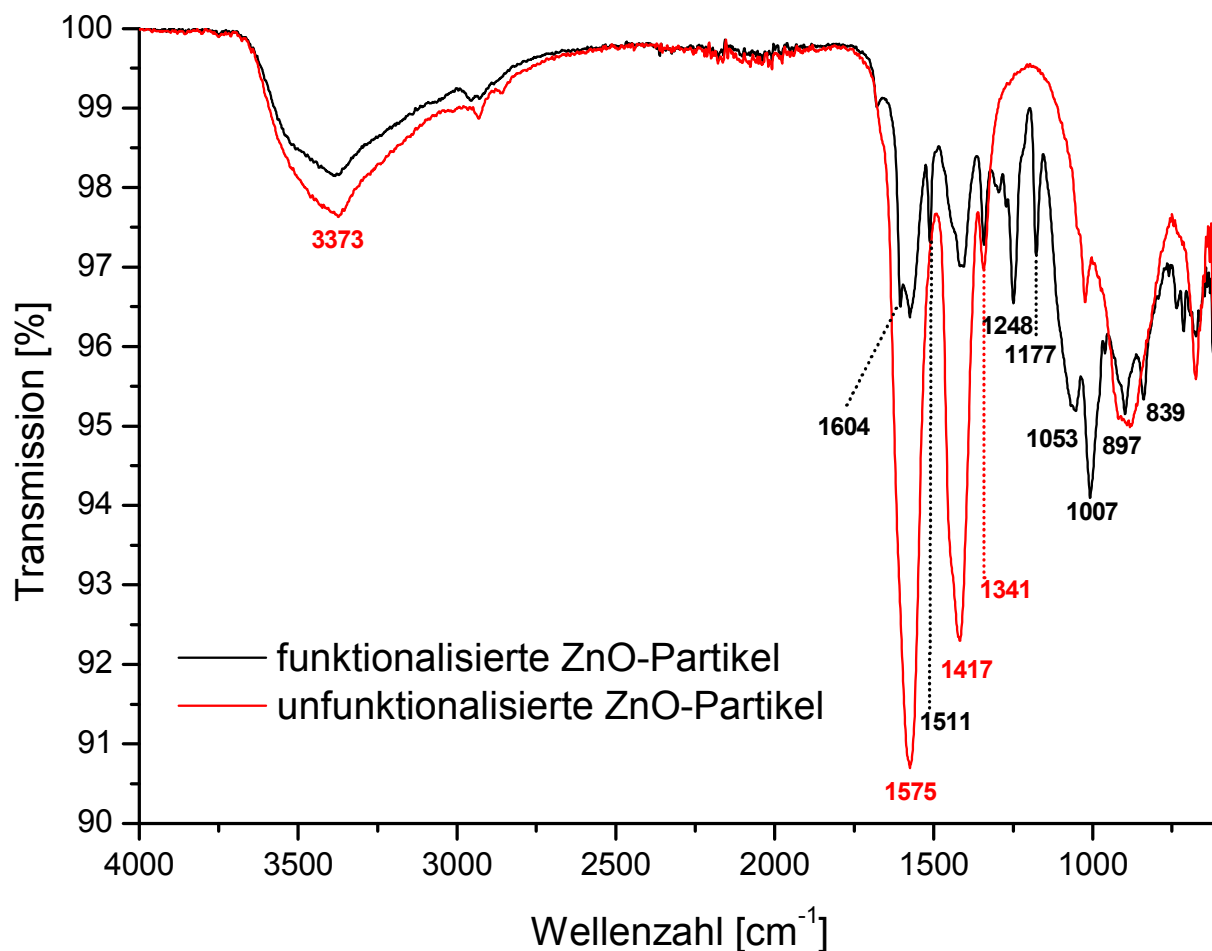


Abbildung 5.20: Vergleich der ATR-Infrarot-Spektren der mit der Phosphonsäure **78** funktionalisierten und unfunktionalisierten ZnO-Nanopartikel.

Tabelle 5.5: Zuordnung der IR-Banden in den funktionalisierten Partikeln.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
1604	(C=C) Valenzschwingung der Aromaten, C=N Valenzschwingung ^[139]
1575	(C=C) Valenzschwingung der Aromaten, (COO ⁻) antisymmetrische Valenzschwingung der Acetat-Gruppen ^[139]
1511	(C=C) Valenzschwingung der Aromaten ^[139]
1406	(COO ⁻) symmetrische Valenzschwingung der Acetat-Gruppen ^[139]
1341	(COO ⁻) symmetrische Valenzschwingung der Acetat-Gruppen ^[139]
1248	(P=O), (C-O) Valenzschwingung in Arylalkylethern ^[139]
1177	(P=O) Wechselwirkung mit Protonen auf der ZnO-Oberfläche ^[140a]
1053	(P-O ₃ ²⁻) Streckschwingung, breit, Anbindung an Oberfläche ^[140b]
1007	(P-O ₃ ²⁻) oder P-OH ^[140b]
897	(C-H) isoliertes aromatisches Proton ^[139]
839	(C-H) zwei benachbarte aromatische Protonen, 1,4-Disubstitution ^[139]

Zur Bestimmung der Phosphonsäure-Menge, die sich nach der Funktionalisierung an den Partikeln befindet, wurde der nach der Zugabe der gelösten Phosphonsäure **78** erhaltenen Niederschlag mehrfach mit Methanol gewaschen. Dazu wurde zuerst der gelbe Überstand vorsichtig mit einer Pipette entfernt und dann in 5 mL frischem Methanol redispergiert. Dieser Vorgang wurde zweimal mit 5 mL und zweimal mit 10 mL Methanol wiederholt. Danach wurden die funktionalisierten Partikel weitere zweimal in 30 mL Methanol dispergiert und zentrifugiert, bis ein klarer farbloser Überstand erhalten wurde. Das intensive Waschen der Partikel diente dazu sicherzustellen, dass sich keine ungebundenen Reste der Phosphonsäure an den Partikeln befinden. Danach wurden die funktionalisierten Partikel und eine Probe der verwendeten unfunktionalisierten Partikel bei 40°C unter Vakuum getrocknet. Die getrockneten Proben wurden sodann in der Elementaranalyse und der TGA eingesetzt. In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse der funktionalisierten und der unfunktionalisierten Partikel aufgeführt. Beim Vergleich der Stickstoff- und der Kohlenstoffgehalte fällt auf, dass diese nach der Funktionalisierung deutlich höher sind als zuvor.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der Elementaranalyse der unfunktionalisierten und der funktionalisierten ZnO-Nanopartikel.

Probe	N-Gehalt gemessen [%]	C-Gehalt gemessen [%]	H-Gehalt gemessen [%]
a) ZnO-Nanopartikel	0,006	2,494	0,807
b) ZnO-Nanopartikel	0,012	2,520	0,721
a) ZnO & Phosphonat	0,469	8,049	1,218
b) ZnO & Phosphonat	0,546	8,231	1,283

Zur Abschätzung des Phosphonatanteils auf den Partikeln aus den Ergebnissen der Elementaranalyse wurde der Stickstoffgehalt verwendet, da theoretisch nur das Funktionalisierungsreagenz zu dessen Gehalt beitragen kann. Da jedoch die Elementaranalyse der unfunktionalisierten Partikel zeigt, dass auch bei diesen Partikeln ein geringer Stickstoffanteil vorhanden ist, wurde der Stickstoffgehalt der funktionalisierten Partikel mit dem Mittelwert des Stickstoffgehaltes der unfunktionalisierten Partikel (0,009%) korrigiert. Weiterhin wurde zur Berechnung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Phosphorgehalte in den Proben angenommen, dass in dem Phosphonatrest auf der ZnO-Oberfläche ein Kohlenstoffanteil von 62,39%, ein Wasserstoffanteil von 4,31%, ein Sauerstoffanteil von

19,55% und ein Phosphoranteil von 9,46% vorliegen. Daraus ergeben sich die in Tabelle 5.7 angegebenen Werte.

Tabelle 5.7: Aus dem korrigierten Stickstoffgehalt berechnete C-, H-, O- und P-Anteile in der untersuchten Probe und der daraus berechnete Gesamtanteil an oberflächengebundenem Phosphonatrest in den funktionalisierten Partikeln.

Probe	N-Gehalt korrigiert [%]	C-Gehalt ber. [%]	H-Gehalt ber. [%]	O-Gehalt ber. [%]	P-Gehalt ber. [%]	Phosphonat- gehalt ber. [%]
a) ZnO&Phosphonat	0,460	6,705	0,463	2,101	1,017	10,746
b) ZnO&Phosphonat	0,537	7,828	0,541	2,453	1,187	12,546

Somit besteht eine 100 g Probe der funktionalisierten Partikel zu 10,746% bzw. 12,546% aus Phosphonatresten, also 10,746 g bzw. 12,547 g. Zur Berechnung der Anzahl an Phosphonat-Gruppen N_{Phos} wird Gleichung 5.1 verwendet.

$$N_{\text{Phos}} = \frac{W_{\text{Phos}} \cdot N_A}{M_{\text{Phos}}} \quad (5.1)$$

Dabei handelt es sich bei W_{Phos} um das Gewicht der in der Probe enthaltenen Phosphonat-Gruppen, bei N_A um die Avogadrokonstante und bei M_{Phos} um die Molmasse des Phosphonatrestes, die $654,54 \text{ g mol}^{-1}$ beträgt. Somit enthalten 100 g der funktionalisierten Partikel $9,79 \cdot 10^{21}$ bzw. $1,15 \cdot 10^{22}$ Phosphonatmoleküle.

Die Berechnung der Oberflächenbedeckung der Partikel durch die Phosphonsäure gestaltet sich jedoch schwierig, da die Partikelgröße anhand der TEM- bzw. REM-Bilder nur schwer abgeschätzt werden kann. Erschwerend kommt ebenfalls hinzu, dass die Partikelgrößen in den untersuchten Proben stark variieren, sodass eine breite Größenverteilung innerhalb der Partikeldispersion vorliegt. Eine obere bzw. untere Abschätzung ist dennoch möglich. Dazu wird angenommen, dass die Länge l der Partikel zwischen 15 nm und 45 nm liegt. Außerdem ist anhand der REM-Bilder zu erkennen (Abbildung 4.8), dass die ZnO-Partikel nicht sphärisch sondern stäbchenförmig sind. Für die Abschätzung der Oberfläche (O_{Partikel}) und Masse (M_{Partikel}) eines einzelnen Partikels wird deshalb die Partikelform mit einem Zylinder angenähert, der einen mittleren Durchmesser d von 10 nm besitzt. Daraus folgt, dass der Radius r der stäbchenförmigen Partikel 5 nm beträgt. Die Dichte ρ von Zinkoxid beträgt $5,606 \text{ g cm}^{-3}$ [114].

$$M_{\text{Partikel}} = \rho * V \text{ mit } V = \pi * r^2 * l \quad (5.2)$$

$$O_{\text{Partikel}} = 2 * \pi * r * (r + l) \quad (5.3)$$

Die Ergebnisse der Berechnung für Partikel von 15 nm und 45 nm Länge sind in Tabelle 5.8 aufgeführt.

Tabelle 5.8: Oberfläche, Volumen und Masse eines ZnO-Nanopartikels von 15 nm bzw. 45 nm Länge.

Länge l	Volumen V	Masse M_{Partikel}	Oberfläche O_{Partikel}
15 nm	1178 nm ³	6,60 * 10 ⁻¹⁸ g	628 nm ²
45 nm	3534 nm ³	1,98 * 10 ⁻¹⁷ g	1571 nm ²

Weiterhin muss die Gesamtmenge an ZnO in der Probe bestimmt werden. Dies erfolgt über Gleichung 5.4.

$$W_{\text{ZnO-Probe}} = W_{\text{Gesamt}} - W_{\text{Phos}} - W_{\text{Acetat}} \quad (5.4)$$

Die Menge an Acetat-Gruppen W_{Acetat} wird dazu aus dem Kohlenstoff-Restgehalt berechnet, der aus der Differenz zwischen dem in der Elementaranalyse bestimmten Kohlenstoffgehalt und der Menge an Kohlenstoff, die durch die Phosphonat-Gruppen hervorgerufen wird, resultiert. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.9 aufgeführt.

Tabelle 5.9: Berechneter Acetat-Gehalt in den funktionalisierten Partikeln, der aus dem Kohlenstoff-Restgehalt bestimmt wurde. Zur Berechnung wurde wieder verwendet, dass der Kohlenstoffgehalt im Acetatrest 40,67%, der Wasserstoff-Gehalt 5,08% und der Sauerstoff-Gehalt 54,24% beträgt.

Probe	C-Restgehalt [%]	O-Gehalt berechnet [%]	H-Gehalt berechnet [%]	Acetat-Gehalt berechnet [%]
a) ZnO & Phosphonat	1,344	1,792	0,168	3,304
b) ZnO & Phosphonat	0,403	0,537	0,050	0,991

Daraus ergibt sich für die Probe a) ein ZnO-Anteil von 85,95% und in Probe b) beläuft sich dieser Anteil auf 86,46%. Somit beträgt das Gewicht der ZnO-Nanopartikel in einer 100 g Probe 85,95 g bzw. 86,46 g. Dies ist in Übereinstimmung mit der aus der TGA ermittelten keramischen Ausbeute, die 85,73% betrug (siehe Anhang). Die Berechnung der Anzahl der in

der Probe enthaltenen Nanopartikel N_{Partikel} erfolgt aus der Masse der ZnO-Nanopartikel $W_{\text{ZnO-Probe}}$ und dem berechneten Gewicht eines ZnO-Nanopartikels M_{Partikel} nach Gleichung 5.5^[114].

$$N_{\text{Partikel}} = \frac{W_{\text{ZnO-Probe}}}{M_{\text{Partikel}}} \quad (5.5)$$

Weiterhin lässt sich aus der berechneten Anzahl an ZnO-Nanopartikeln in der Probe die Anzahl an Phosphonat-Gruppen auf einem Partikel bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.10 aufgelistet.

Tabelle 5.10: Bestimmte Anzahl an ZnO-Nanopartikeln und daraus berechnete Zahl an Phosphonat-Gruppen auf einem Partikel bzw. auf einem Quadratnanometer.

Probe	N_{Partikel} (l= 15 nm)	N_{Partikel} (l= 45 nm)	Phosphonat- Gruppen pro Partikel (l=15nm)	Phosphonat- Gruppen pro Partikel (l=45nm)	Phosphonat- Gruppen pro nm ² (l=15nm)	Phosphonat- Gruppen pro nm ² (l=45nm)
a) ZnO & Phosphonat	$1,30 \cdot 10^{19}$	$4,34 \cdot 10^{18}$	753	2258	1,2	1,4
b) ZnO & Phosphonat	$1,31 \cdot 10^{19}$	$4,36 \cdot 10^{18}$	882	2645	1,4	1,6

Aus den Abschätzungen für die mit der Phosphonsäure **78** funktionalisierte Partikelprobe ergibt sich somit, dass sich zwischen einer und zwei Phosphonsäure-Einheiten pro Quadratnanometer Partikel befinden. Zur Überprüfung dieses Ergebnisses musste ebenfalls der Platzbedarf der zur Funktionalisierung verwendeten Gruppe ermittelt werden. Dazu wurde mit dem Programm ChemBio3D Ultra 12.0, CambridgeSoft, United Kingdom zuerst eine Strukturoptimierung (MMFF94, Kraftfeldberechnung) durchgeführt und anschließend die breiteste Molekülstelle ausgemessen. Diese befindet sich zwischen den Sauerstoffatomen der beiden Phosphonsäure-Gruppen und beträgt 1,47 nm (Abbildung 5.21). Zur Abschätzung der oberen Grenze des Platzbedarfes wurde dann der Flächenbedarf eines Kreises mit dem Durchmesser der gleichen Länge berechnet. Dieser besitzt die Größe von $1,70 \text{ nm}^2$. Für die Abschätzung der unteren Grenze des Platzbedarfes wurde ebenfalls mit dem Programm ChemBio3D Ultra 12.0 die Breite des Moleküls bestimmt, wenn es senkrecht auf einer flachen Oberfläche steht. Diese beläuft sich auf 0,37 nm. Daraus wurde zur unteren Abschätzung des Platzbedarfes der Flächeninhalt einer Ellipse mit einer Länge von 1,47 nm und einer Breite

von 0,37 nm bestimmt. Die Größe des Flächeninhaltes beträgt 0,43 nm². Daraus ergibt sich, dass es möglich sein sollte, auf einem Quadratnanometer zwischen 0,5 und 2 Phosphonat-Einheiten unterzubringen. Dieses Ergebnis wäre somit in Einklang mit dem aus der Elementaranalyse abgeschätzten Wert. Trotzdem muss dabei im Hinterkopf behalten werden, dass es sich aufgrund der Schwierigkeit bei der Bestimmung der Partikelgröße und der Unsicherheit, an wie viele Partikel die Phosphonsäure **78** tatsächlich bindet, nur um eine grobe Abschätzung handelt.

Dennoch ist die Verarbeitung von Partikelagglomeraten aus den unter 2.4 genannten Gründen nicht wünschenswert, weshalb der Ansatz der direkten Funktionalisierung der Partikel mit den funktionalen Bindern in dieser Dissertation nicht weiter verfolgt wurde.



Abbildung 5.21: Optimierte Struktur der Phosphonsäure **78** mit eingezeichneter Länge und Breite des Moleküls, die zur Abschätzung des Platzbedarfs verwendet wurde.

5.5 Orbitalenergien und HOMO-LUMO-Abstände der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline

Die Bestimmung der HOMO/LUMO-Energien der hergestellten organischen Bindermoleküle ist von entscheidender Bedeutung für diese Dissertation, da hiermit überprüft werden kann, wie gut die Verbindungen energetisch zu den ZnO-Nanopartikeln passen. Sie erfolgte mit Hilfe

der Cyclovoltammetrie und der UV-VIS-Spektroskopie. Für die Cyclovoltammetrie wurden 0,1 M Lösungen aus Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorphosphat in trockenem THF angesetzt und dann die zu vermessenden Verbindungen darin gelöst. Als Arbeitselektrode wurde eine Glas-Kohlenstoffelektrode, als Gegenelektrode ein Platin-Draht und als Quasireferenz-Elektrode ein Silber-Draht verwendet. Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre mittels eines VMP2 der Firma Princeton Applied Research bei einer Vorschubgeschwindigkeit von -20 mV/s durchgeführt. Als interner Standard wurde zusätzlich in einer anschließenden Messung der Lösung noch Ferrocen zugesetzt. Zur Berechnung der HOMO/LUMO-Energien wurden die Cyclovoltammogramme auf das Formalpotenzial von Ferrocen, das bei 0,4 V gegen die Standard-Calomel-Elektrode (SCE)^[141] liegt, kalibriert. Nach der Kalibrierung lässt sich aus den Onset-Potenzialen der ersten Oxidations- bzw. ersten Reduktionswelle das Ionisationspotenzial bzw. die Elektronenaffinität über die folgenden Gleichungen berechnen^[142].

$$I_p = -(E_{onset,ox} + 4,4)eV \quad (5.6)$$

$$E_a = -(E_{onset,red} + 4,4)eV \quad (5.7)$$

Des Weiteren wird zur Berechnung der HOMO- und LUMO-Energien davon ausgegangen, dass die HOMO-Energie durch das Ionisationspotenzial und die LUMO-Energie durch die Elektronenaffinität angenähert werden kann, und es gilt:

$$HOMO = I_p = -(E_{onset,ox} + 4,4)eV \quad (5.8)$$

$$LUMO = E_a = -(E_{onset,red} + 4,4)eV \quad (5.9)$$

Abbildung 5.22 zeigt als Beispiel für ein typisches Cyclovoltammogramm der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline das von 2,3-Diphenylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin (**41c**). Wie zu sehen ist, weisen die Cyclovoltammogramme der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline zwei reversible Reduktionswellen und eine irreversible Oxidationswelle auf. Die Bestimmung der Onset-Werte erfolgte, wie in Abbildung 5.22 eingezeichnet, aus den Schnittpunkten der Tangenten der Oxidations- bzw. Reduktionswelle. Weiterhin wurde die Differenz der Onset-Punkte zur Bestimmung des HOMO-LUMO-Abstandes verwendet. Die Cyclovoltammogramme aller anderen Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41a-f** und **69** befinden sich im Anhang.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.23 illustriert. Beim Vergleich der LUMO-Energien mit der LUMO-Energie von Tetracen (**13**) (LUMO: -2,6 eV, HOMO: -5,2 eV^[74b]) fällt auf, dass diese Energien alle unter der von Tetracen (**13**) liegen. Wie erwartet

vergrößern also die Stickstoffatome im Acengerüst die Elektronenaffinität. Außerdem zeigt sich die Abhängigkeit der LUMO-Energie von der Art der Substituenten. Im Vergleich zur Methyl-Gruppe in **41a** setzt der Phenyl-Substituent in Verbindung **41c** diese um 0,18 eV herab. Elektronenarme Phenyl-Substituenten wie in **41d** und **41e** erniedrigen diese weiter, wohingegen elektronenreiche Phenylsubstituenten wie in **41f** diese erhöhen. Besonders stark reduziert die Brommethyl-Gruppe in Verbindung **41b** die LUMO-Energie im Vergleich zum Methyl-Substituenten, und zwar um 0,65 eV. Allerdings ist das Molekül **41b** auch deutlich instabiler, daraus resultiert beispielsweise eine geringe Ausbeute bei der Sublimation. Des Weiteren kam es bei der Cyclovoltammetrie-Messung zur Zersetzung der Verbindung **41b**. Deshalb wurde zur Bestimmung der HOMO-Energie von **41b** die optische Bandlücke, die mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie bestimmt wurde, verwendet.

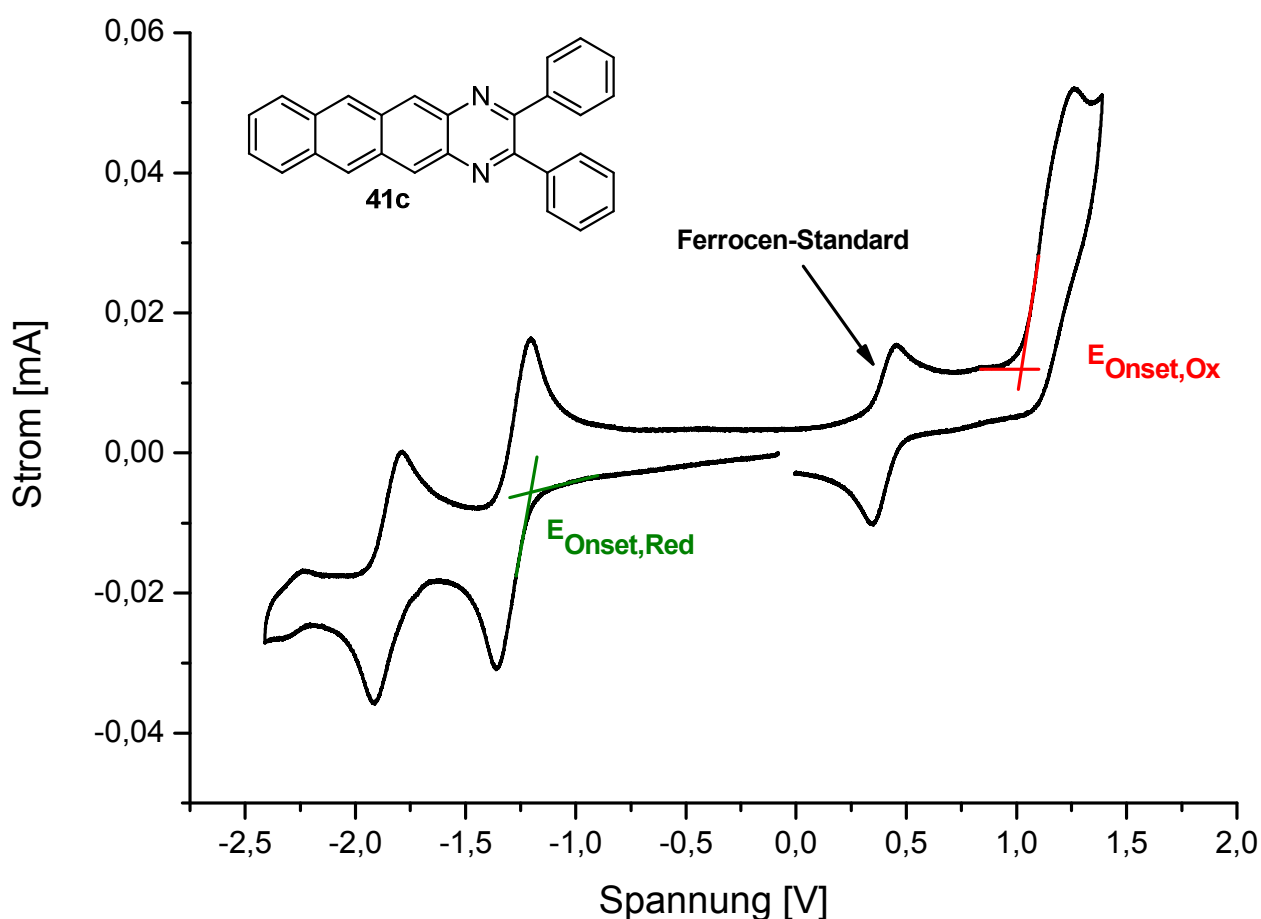


Abbildung 5.22: Cyclovoltammogramm von 2,3-Diphenylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (**41c**). Das Cyclovoltammogramm ist auf das Standardpotenzial von Ferrocen kalibriert. Außerdem sind die Onset-Punkte der Oxidation (rot) und der Reduktion (grün) eingezeichnet.

Weiterhin kann durch den Vergleich der HOMO/LUMO-Energien der Verbindungen **41c** und **69** der Einfluss der Größe des konjugierten π -Systems auf die Orbitalenergien untersucht werden. Zum einen zeigt sich, dass die LUMO-Energie durch die Vergrößerung des π -Systems um 0,22 eV abnimmt. Zum anderen kann festgestellt werden, dass der HOMO-LUMO-Abstand abnimmt.

Zudem wurden auch die optischen Bandlücken der Moleküle **41a-f** und **69** mittels UV-VIS-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurden in reinem THF Lösungen dieser Verbindungen mit einer Konzentration von 0,01 mmol/L hergestellt und vermessen. Aus dem Onset-Wert des langwelligsten Absorptionsmaximums wurde dann die optische Bandlücke $\Delta E_{\text{Lücke,opt}}$ bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 5.11 zu finden. Beim Vergleich der optischen Bandlücken mit den aus der Cyclovoltammetrie bestimmten HOMO-LUMO-Abständen kann festgestellt werden, dass diese gut übereinstimmen.

Energieniveaus von Tetracen (**13**) und den Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen **41a-f** und **69**

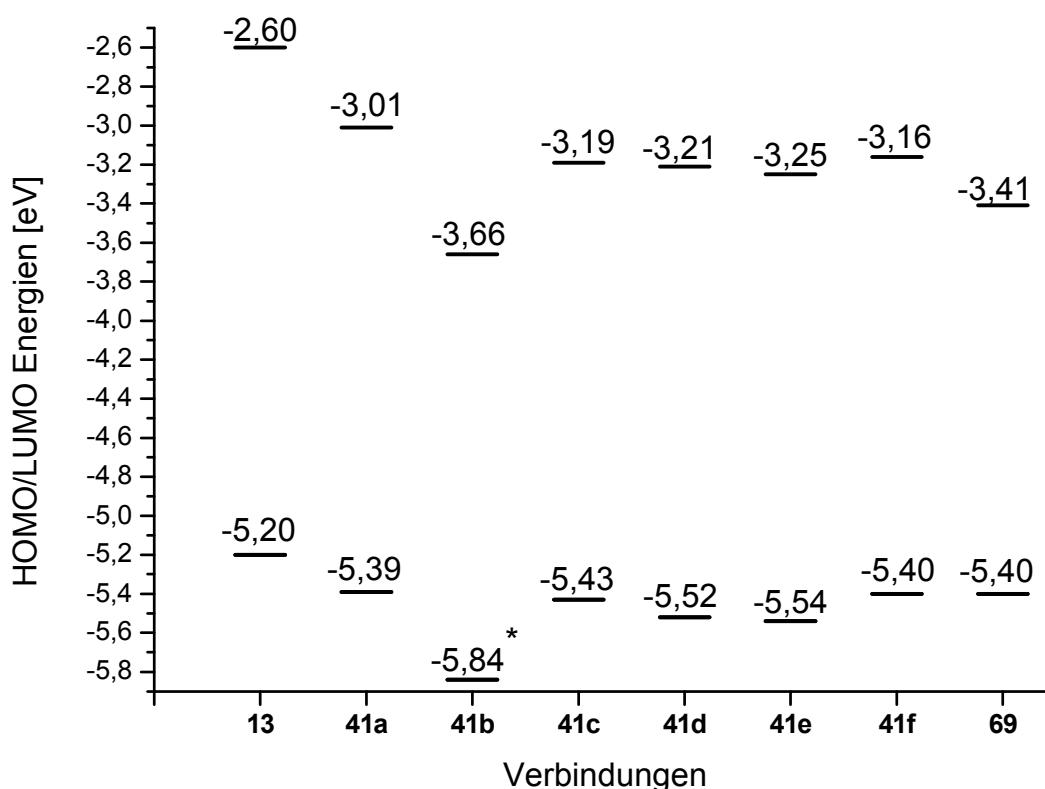


Abbildung 5.23: Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie bestimmte Orbitalenergien der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41a-f** und **69**. Der mit * markierte Wert wurde mit der Formel $\text{HOMO} = \text{LUMO} - \Delta E_{\text{Lücke,opt}}$ berechnet.

Tabelle 5.11: Vergleich der HOMO/LUMO-Abstände $\Delta E_{\text{Lücke,CV}}$ aus der Cyclovoltammetrie und der optischen Bandlücke $\Delta E_{\text{Lücke,opt}}$ UV-VIS-Spektroskopie.

Verbindung	$\Delta E_{\text{Lücke,CV}}$ [eV]	$\Delta E_{\text{Lücke,opt}}$ [eV]
41a	2,38	2,41
41b	1,82	2,18
41c	2,24	2,23
41d	2,31	2,21
41e	2,29	2,20
41f	2,24	2,25
69	1,99	2,01

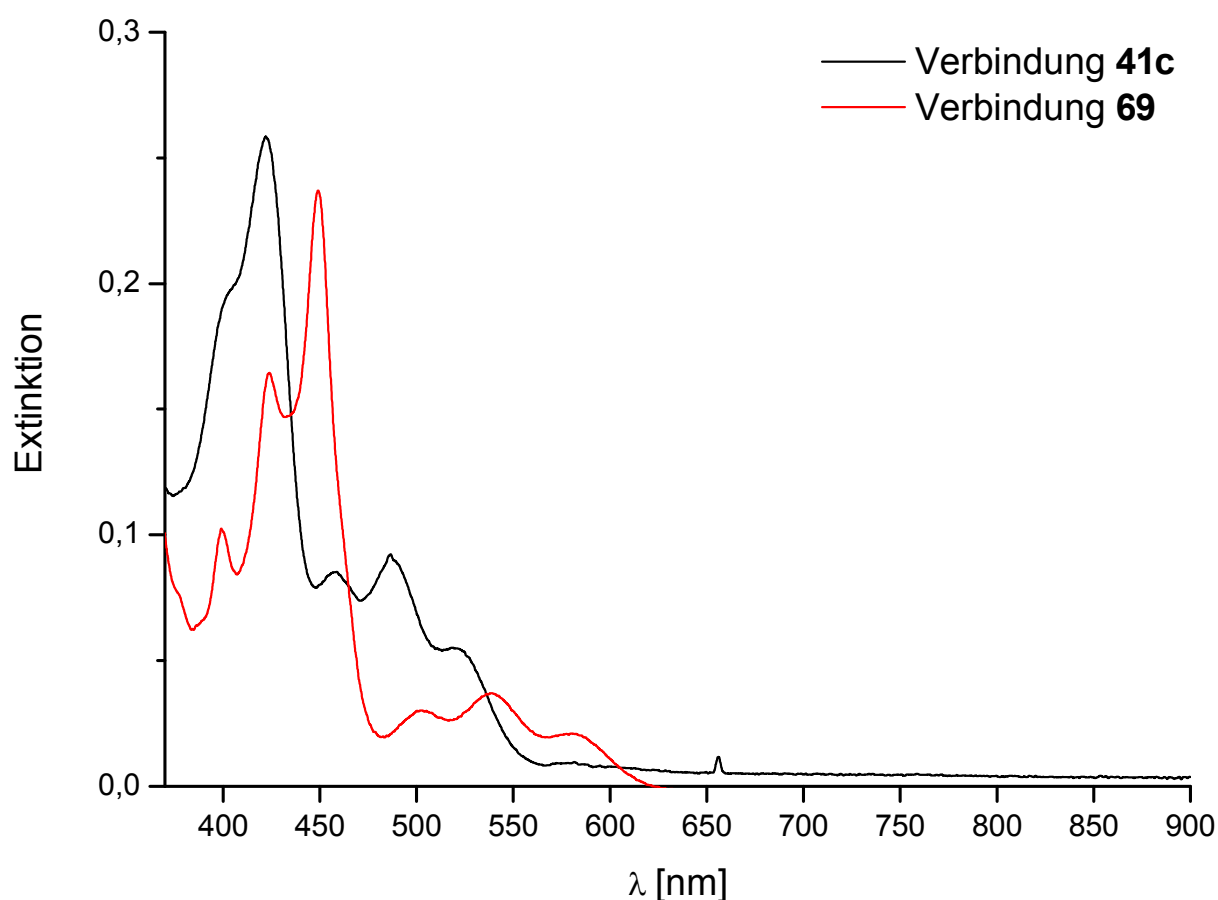


Abbildung 5.24: UV-VIS-Spektren von 2,3-Diphenylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (**41c**) (schwarz) und der Pentacen-analogen Verbindung **69** (rot).

In Abbildung 5.24 sind die UV-VIS-Spektren von 2,3-Diphenylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (**41c**) und Verbindung **69** gezeigt. In Verbindung **69** ist das langwelligste Absorptionsmaximum zu längeren Wellenlängen verschoben. Somit zeigt sich auch in den UV-VIS-Spektren der Einfluss der Vergrößerung des konjugierten π -Systems. Die Verschiebung zu

einer längeren Wellenlänge führt zu einer Verkleinerung der optischen Bandlücke im Vergleich zu Verbindung **41c** um 0,22 eV. Dieser Wert entspricht in etwa der Differenz des HOMO-LUMO-Abstandes von 0,25 eV, der für diese Moleküle mit der Cyclovoltammetrie ermittelt werden konnte.

Werden die bestimmten Werte für die LUMO-Energien betrachtet, so kann festgestellt werden, dass die Energien relativ zu Tetracen (**13**) deutlich erniedrigt werden konnten. Die Absenkung der LUMO-Energie ist jedoch nicht ausreichend, um einen stabilen Elektronentransport durch den Halbleiter zu gewährleisten. Zudem ist die LUMO-Energie der untersuchten Moleküle **41a-f** und **69** auch zu weit von der Energie der Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel (ca. -4,2 eV) entfernt. Deshalb ist es nötig, die LUMO-Energie dieser Verbindungen weiter herabzusetzen, um sie als n-halbleitende Bindermoleküle einsetzen zu können.

Dagegen ist die HOMO-Energie dieser Verbindungen dazu geeignet, einen Transport von positiven Ladungsträgern zu ermöglichen. Die p-halbleitenden Eigenschaften werden im folgenden Kapitel deshalb näher untersucht.

5.6 TFT-Eigenschaften der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline

Die Untersuchung der organischen Halbleiter im Transistor erfolgte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften. Aus dem löslichen Material **41c** wurden organische Feldeffekttransistoren hergestellt, um die Eigenschaften dieser Verbindung im Transistor zu untersuchen. Dazu wurden vorgefertigte Substrate des Fraunhofer IPMS verwendet. Der Aufbau der Transistoren ist in Abbildung 5.25 aufgeführt.



Abbildung 5.25: Aufbau der hergestellten organischen Feldeffekttransistoren, in denen die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41b-d** als organischer Halbleiter eingesetzt wurden.

Aus dem durch Sublimation und Gradientensublimation gereinigten 2,3-Diphenyl-naphtho[2,3-*g*]chinoxalin (**41c**) wurde eine zwei gewichtsprozentige Lösung in Toluol

hergestellt. Zum Aufbringen des Halbleiters wurden 150 μL der Lösung bei 1000 Umdrehungen pro Minute für 30 Sekunden auf das Substrat durch Spin-Coating aufgebracht. Danach wurde die Schicht bei Raumtemperatur getrocknet.

In der Ausgangs- und Transferkennlinie ist ein deutlicher Feldeffekt zu erkennen. Die gemessenen Ströme sind zwar mit bis zu 50 nA sehr gering, sie sind aber deutlich höher als der Gate-Strom. Außerdem kann festgestellt werden, dass es sich bei dem untersuchten Material um einen p-Halbleiter handelt. Dies ist auch bei den Verbindungen **41b** und **41d** der Fall, allerdings ist hier die Transistorcharakteristik deutlich schlechter ausgeprägt.

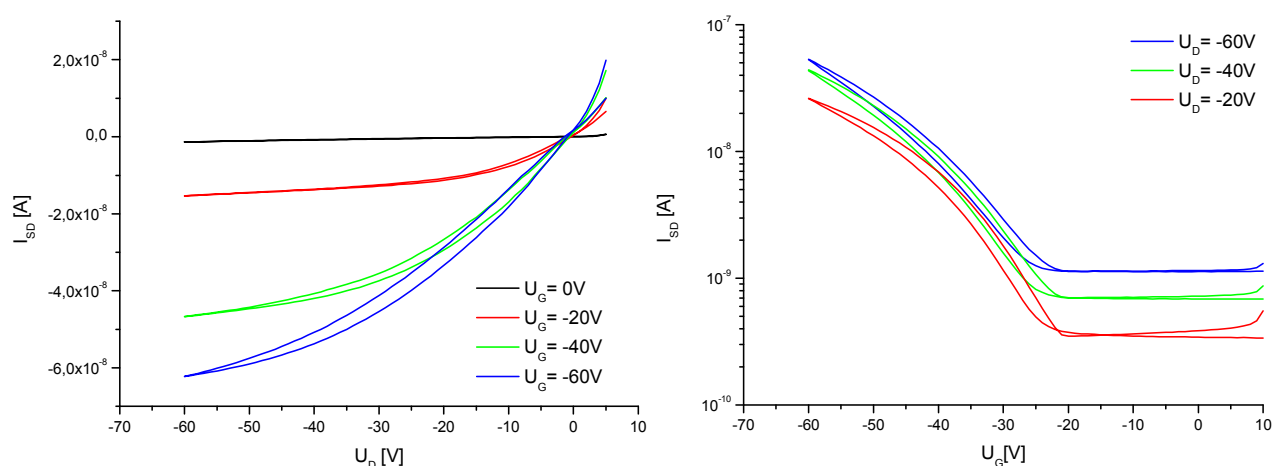


Abbildung 5.26: Ausgangs- (links) und Transferkennlinie (rechts) eines organischen TFTs, in dem die halbleitende Naphtho[2,3-g]chinoxalin-Schicht (**41c**) durch Spincoating hergestellt wurde^[121].

Außerdem besitzt das 2,3-Diphenylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (**41c**) mit einer gemessenen Mobilität von $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eine sehr geringe Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Schwellenspannung betrug -24 V und das An/Aus-Verhältnis belief sich auf 47. Gründe dafür können zum einen in der Transistorherstellung liegen. Beispielsweise kann es durch die gewählte Bottom-Contact-Struktur zu Kontaktwiderständen zwischen den Source-Drain-Elektroden und dem organischen Halbleiter kommen, da die beim Aufbringen des organischen Halbleiters bereits vorhandenen Goldkontakte die Kristallisation des organischen Halbleiters in diesem Bereich negativ beeinträchtigen können. Zum anderen kann ein Grund für die geringe Mobilität die relative Anordnung der Moleküle im Festkörper sein. Deshalb wurde eine Einkristallstrukturanalyse dieser Verbindung durchgeführt (siehe Kapitel 5.6.1). Nichts desto trotz kann hier herausgestellt werden, dass es möglich ist, die Naphtho[2,3-g]chinoxaline aus

Lösung zu verarbeiten und so eine funktionsfähige p-halbleitende Schicht herzustellen. Somit gehören die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline zu den wenigen N-Heteroacenen, die eine Transistorcharakteristik aufweisen.

5.6.1 Kristallstruktur von 2,3-Diphenylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin (**41c**)

2,3-Diphenylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin (**41c**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gitterparameter sind in Tabelle 5.12 aufgeführt.

Tabelle 5.12: Gitterparameter der Festkörperstruktur von **41c**.

Achsen		Winkel	
a	9,6035(2) Å	α	90,021(3)°
b	14,0718(6) Å	β	93,457(3)°
c	45,4811(19) Å	γ	90,001(3)°

In der Elementarzelle befinden sich 12 Moleküle, sie ist in Abbildung 5.27 gezeigt. Ein Teil der Moleküle bildet Molekülstapel, in denen die Phenylsubstituenten auf der gleichen Seite liegen. Die Moleküle innerhalb eines solchen Stapels sind aufgrund der Phenylsubstituenten gegeneinander verschoben. Die Ausbildung solcher Molekülstapel ist vorteilhaft für den Ladungstransport einer halbleitenden Schicht, da durch den möglichen Überlapp der π -Orbitale Ladungen gut transportiert werden können. Im Hinblick auf diesen Überlapp wäre es hier noch vorteilhafter, wenn die Moleküle direkt übereinander liegen würden und nicht gegeneinander verschoben wären. Der kürzeste intermolekulare Abstand der Moleküle innerhalb eines Stapels beträgt 4,12 Å.

Neben den bereits angesprochenen Molekülstapeln befinden sich in der Festkörperstruktur von **41c** auch Stapel aus Molekülen, an denen nur zwei Moleküle beteiligt sind. Der Abstand zwischen diesen Molekülen beträgt nur 3,78 Å, da hier die Moleküle fast direkt übereinander liegen und sich die Phenylsubstituenten auf gegenüberliegenden Seiten befinden.

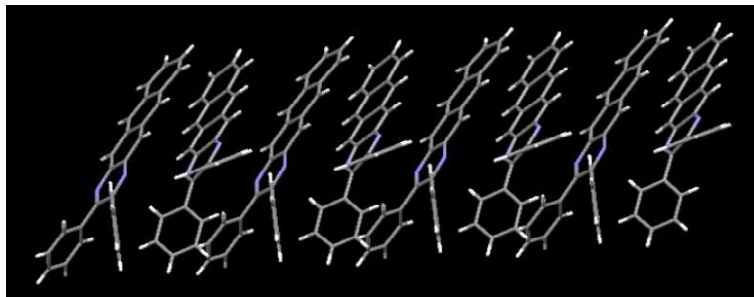
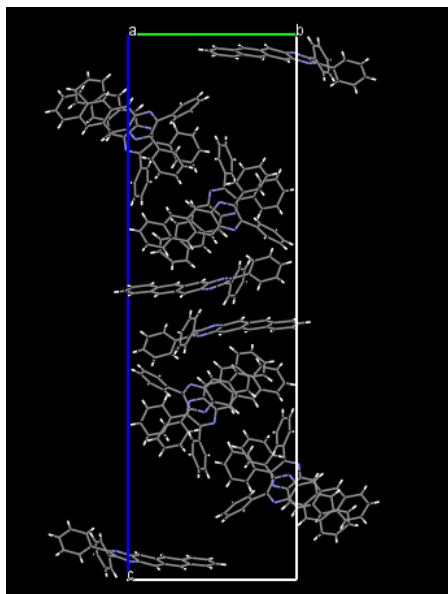


Abbildung 5.27: Links: Elementarzelle von **41c** mit den 12 enthaltenen Molekülen mit Blick entlang der a-Achse. Rechts: Vergrößerung eines Molekülstapels, wie er in der Festkörperstruktur von **41c** vorkommt. Die Phenylsubstituenten der beteiligten Moleküle befinden sich auf der gleichen Seite, weshalb die Moleküle gegeneinander verschoben sind.

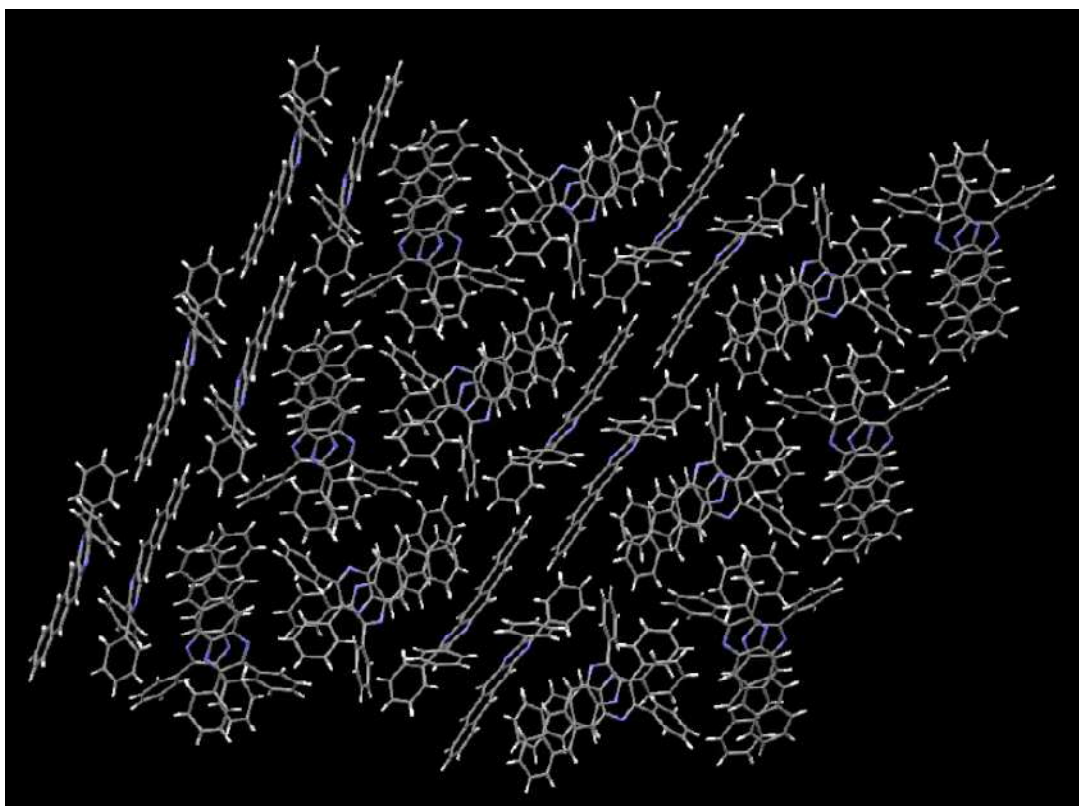


Abbildung 5.28: Größerer Ausschnitt der Festkörperstruktur von **41c**. Wie zu sehen ist, sind neben den großen Molekülstapeln auch Molekülpaare vorhanden, in denen der intermolekulare Abstand im Vergleich zu den Molekülstapeln deutlich geringer ist.

Eine im Hinblick auf den intermolekularen Abstand und damit auch im Hinblick auf die Ladungsträgerbeweglichkeit deutlich vielversprechendere Verbindung ist Verbindung **69**. Sie kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten (Abbildung 5.29) und die Gitterparameter sind in Tabelle 5.13 aufgeführt.

Tabelle 5.13: Gitterparameter der Festkörperstruktur von Verbindung **69**.

Achsen		Winkel	
a	17,1644(8) Å	α	90,00°
b	5,03740(18) Å	β	103,872°
c	21,8056(9) Å	γ	90,00°

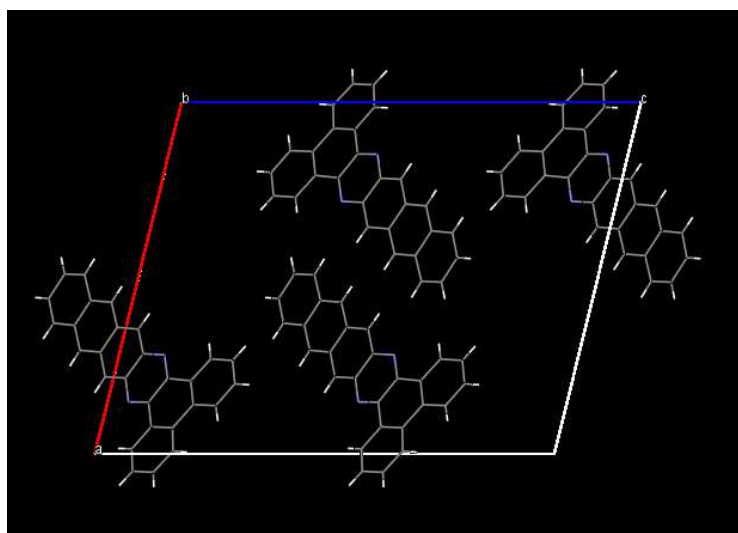


Abbildung 5.29: Elementarzelle von Verbindung **69**, dargestellt mit Blick entlang der b-Achse.

Diese besteht ausschließlich aus großen Molekülstapeln, in denen die Moleküle horizontal treppenartig gegeneinander verschoben sind. Der Abstand zwischen den Molekülen innerhalb der äußeren Stapel beträgt 3,83 Å. Der intermolekulare Abstand zwischen den Molekülen der mittleren Molekülstapel beträgt sogar nur 3,35 Å und ist damit fast ein Å kleiner als in den großen Molekülstapeln in Verbindung **41c**. Daraus lässt sich vermuten, dass durch die Reduktion des intermolekularen Abstandes im Vergleich zu **41c** der Ladungstransport in Verbindung **69** deutlich besser sein sollte und damit höhere Mobilitäten erreichbar wären.

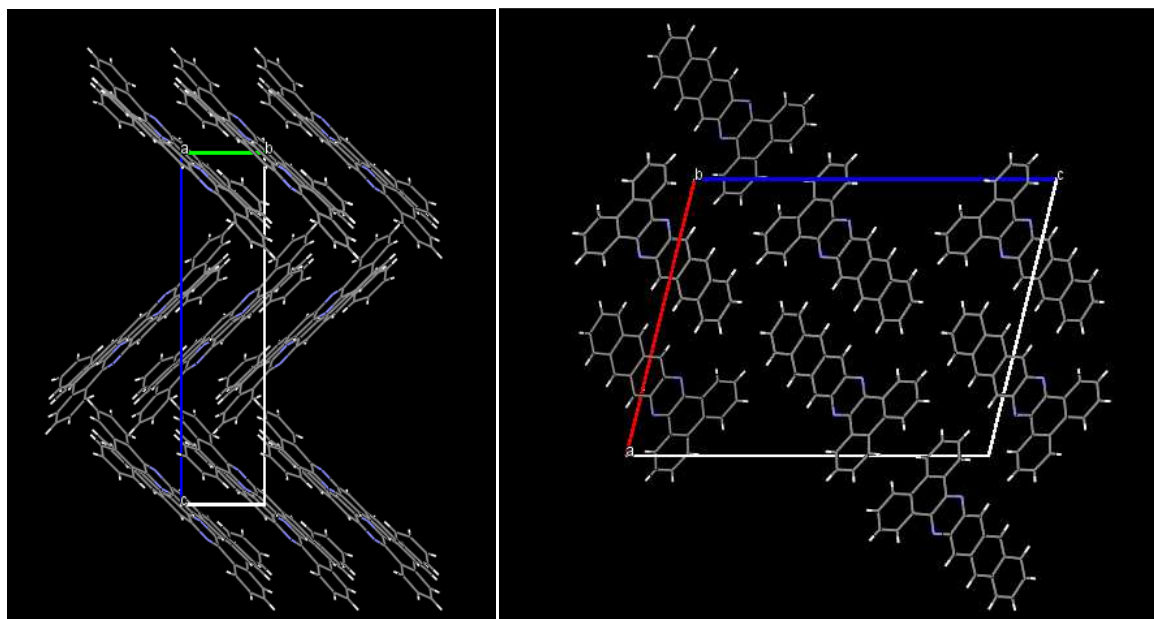


Abbildung 5.30: Größerer Ausschnitt der Festkörperstruktur der Verbindung **69** mit Blick entlang der a-Achse (links) und entlang der b-Achse (rechts).

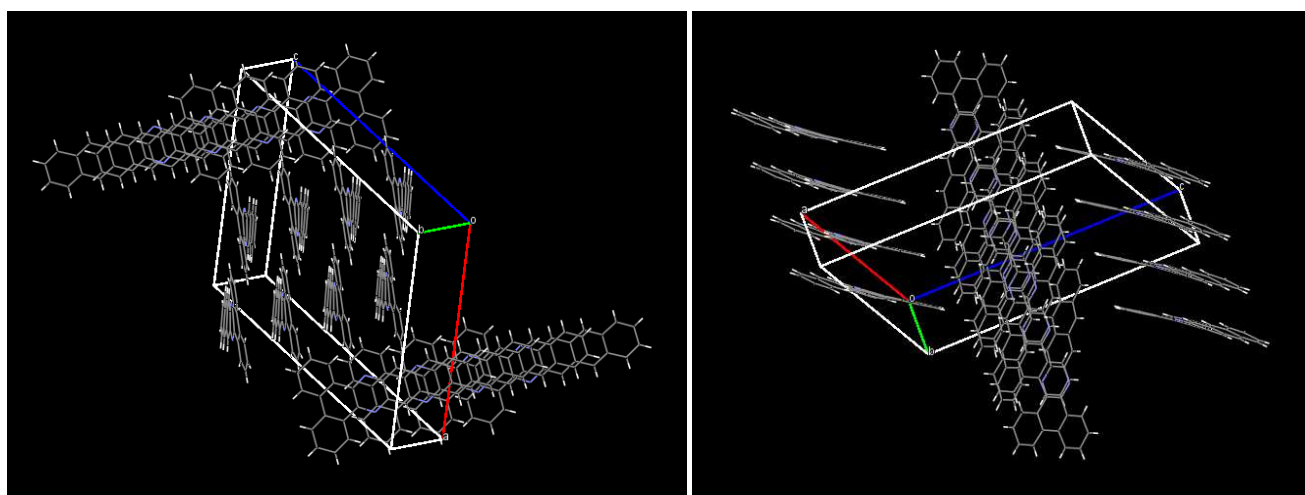


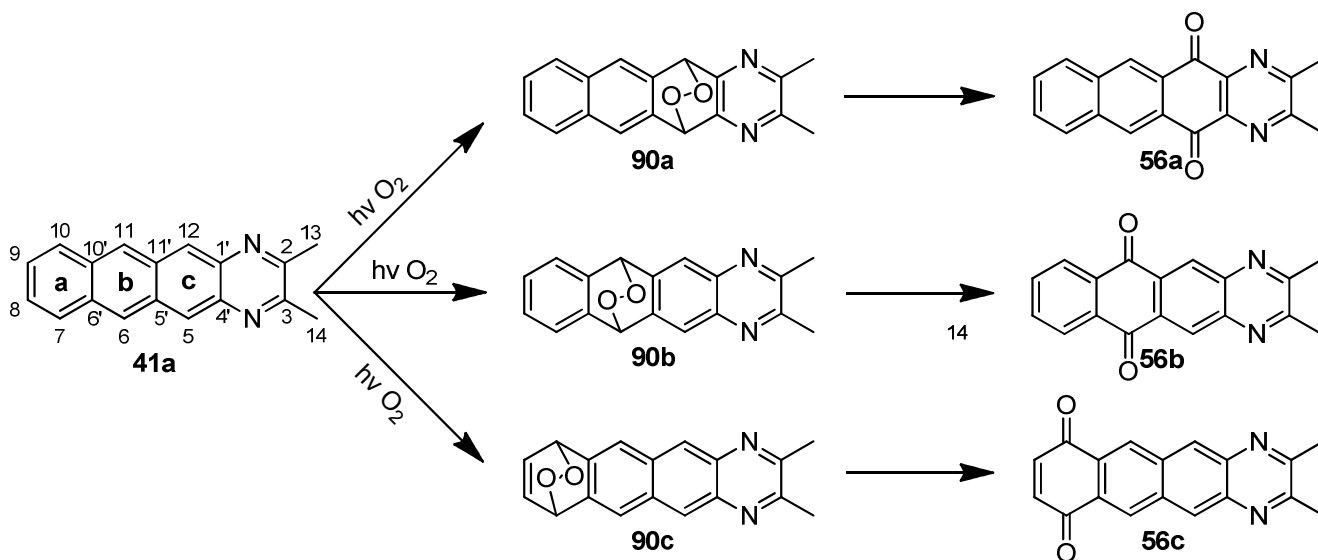
Abbildung 5.31: Darstellung der Molekülstapel. Links: die mittleren Molekülstapel mit einem intermolekularen Abstand von 3,35 Å. Rechts: die äußeren Molekülstapel mit einem intermolekularen Abstand von 3,83 Å.

5.7 Stabilitätsuntersuchungen an den Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen

Verunreinigungen, die durch Zersetzungsprodukte von organischen Halbleitern in der halbleitenden Schicht vorhanden sein können, stören den Ladungstransport und verringern so die Mobilität der Ladungsträger. Deshalb ist ihre Stabilität gegenüber Zersetzungsreaktionen ein weiteres Kriterium, um die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline erfolgreich in organischen Feld-

effekttransistoren bzw. als funktionale Binder in den anorganisch/organischen Hybridtransistoren einzusetzen. In Kooperation mit dem Arbeitskreis Organische Strukturanalytik wurden deshalb NMR-Untersuchungen zur Aufklärung möglicher Zersetzungsprodukte an Lösungen von 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin (**41a**) in THF- d_8 durchgeführt. Die Identifizierung dieser Zersetzungsprodukte würde dann einen Weg bieten, um die Molekülstruktur im Hinblick auf die Stabilität zu verbessern. Das Methyl-Derivat **41a** wurde als Beispiel-Substanz für die Zersetzung der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41** gewählt, da erwartet wurde, dass die Zersetzung hauptsächlich am aromatischen Acen-Gerüst erfolgt. Würde die untersuchte Substanz aromatische Substituenten wie in **41c** tragen, könnten die Signale der Zersetzungsprodukte durch die Signale des Substituenten im ^1H -Spektrum überlagert werden. Damit wären eine einwandfreie Zuordnung der Protonen-Signale und damit die Identifizierung der Zersetzungsprodukte nicht möglich.

Bei den NMR-Untersuchungen wurde sowohl eine nicht entgaste als auch eine entgaste Lösung von **41a** mit einer 100 Watt Glühbirne bestrahlt. In Abständen von einer Stunde wurden NMR-Spektren aufgenommen, um herauszufinden, welchen Einfluss der Sauerstoff bei der Bestrahlung hat. Dabei wurde erwartet, dass es analog zu den klassischen unsubstituierten Acenen sowohl zu Photooxidations-Reaktionen als auch zur Photodimerisierung kommen kann. Der mögliche Verlauf der Photooxidation von **41a** ist in Schema 5.10 gezeigt.

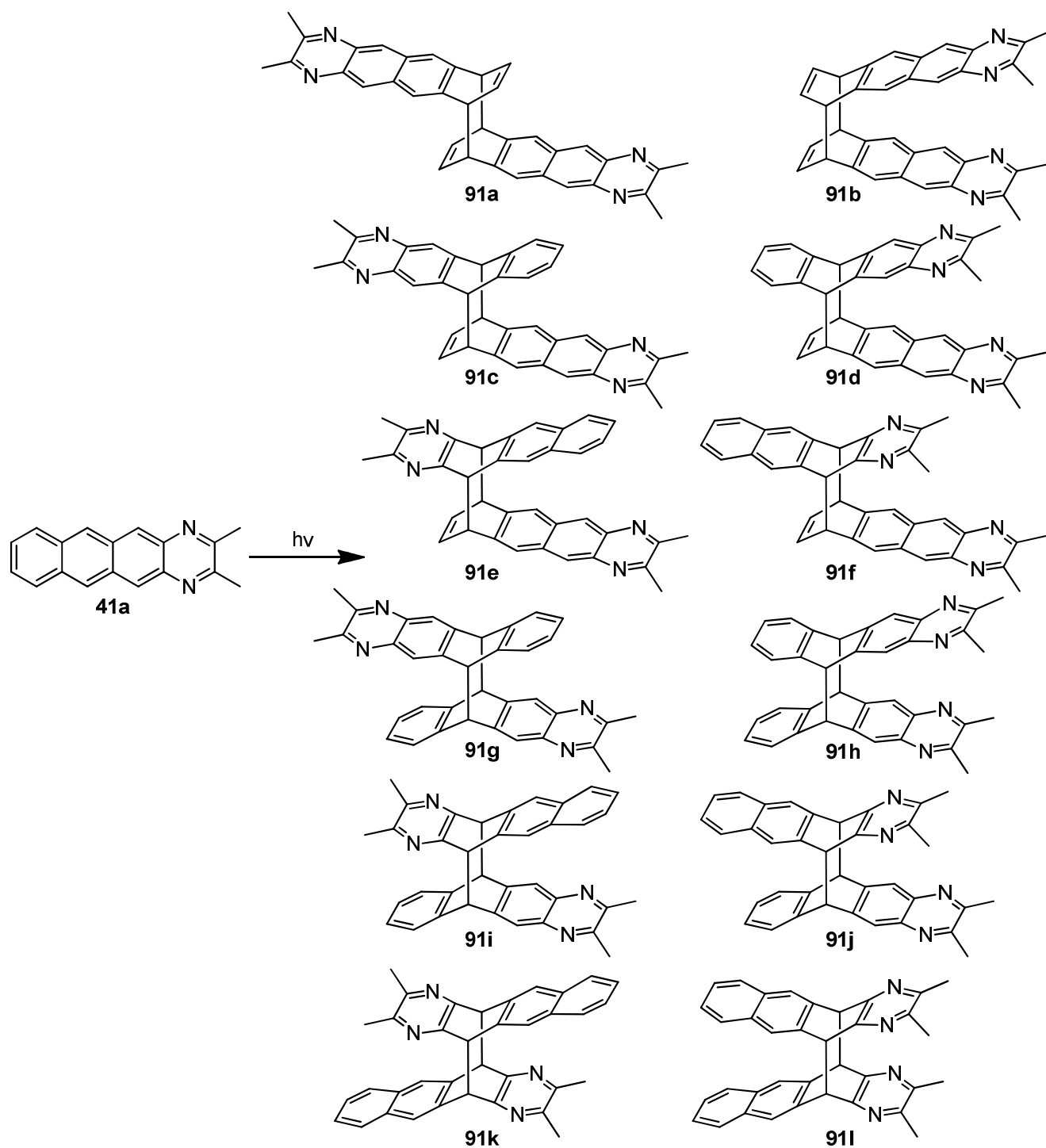


Schema 5.10: Photooxidation von 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin (**41a**).

Außerdem kann die [4+4]-elektrozyklische Reaktion zwischen zwei 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin-Molekülen (**41a**) zu insgesamt zwölf isomeren Dimeren **91a-l**

führen, wobei die Reaktion des äußersten Benzolrings aufgrund des nichtvorhandenen Energiegewinns durch die Bildung unabhängiger Elektronensextette (Clar-Regel) benachteiligt sein sollte. Die Produkte dieser Reaktion sind in Schema 5.11 aufgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.



Schema 5.11: Elektrozyklische Reaktion zwischen zwei 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalin-Molekülen (41c), bei der die Produkte 91 entstehen.

5.7.1 NMR-Untersuchungen an der nicht-entgasten Lösung

Von der bestrahlten gesättigten Lösung aus 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (**41a**) wurden im Abstand von einer Stunde ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Außerdem wurden nach vier und acht Stunden jeweils ein HSQC- und HMBC- sowie nach zehn Stunden ein HMBC-Spektrum gemessen. Die aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren werden in Abbildung 5.32 verglichen. Es fällt auf, dass nach einer insgesamt fünfstündigen Bestrahlungszeit die grünunterlegten Signale des 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalins (**41a**) verschwunden sind und eine große Zahl neuer Signale im Spektrum auftaucht.

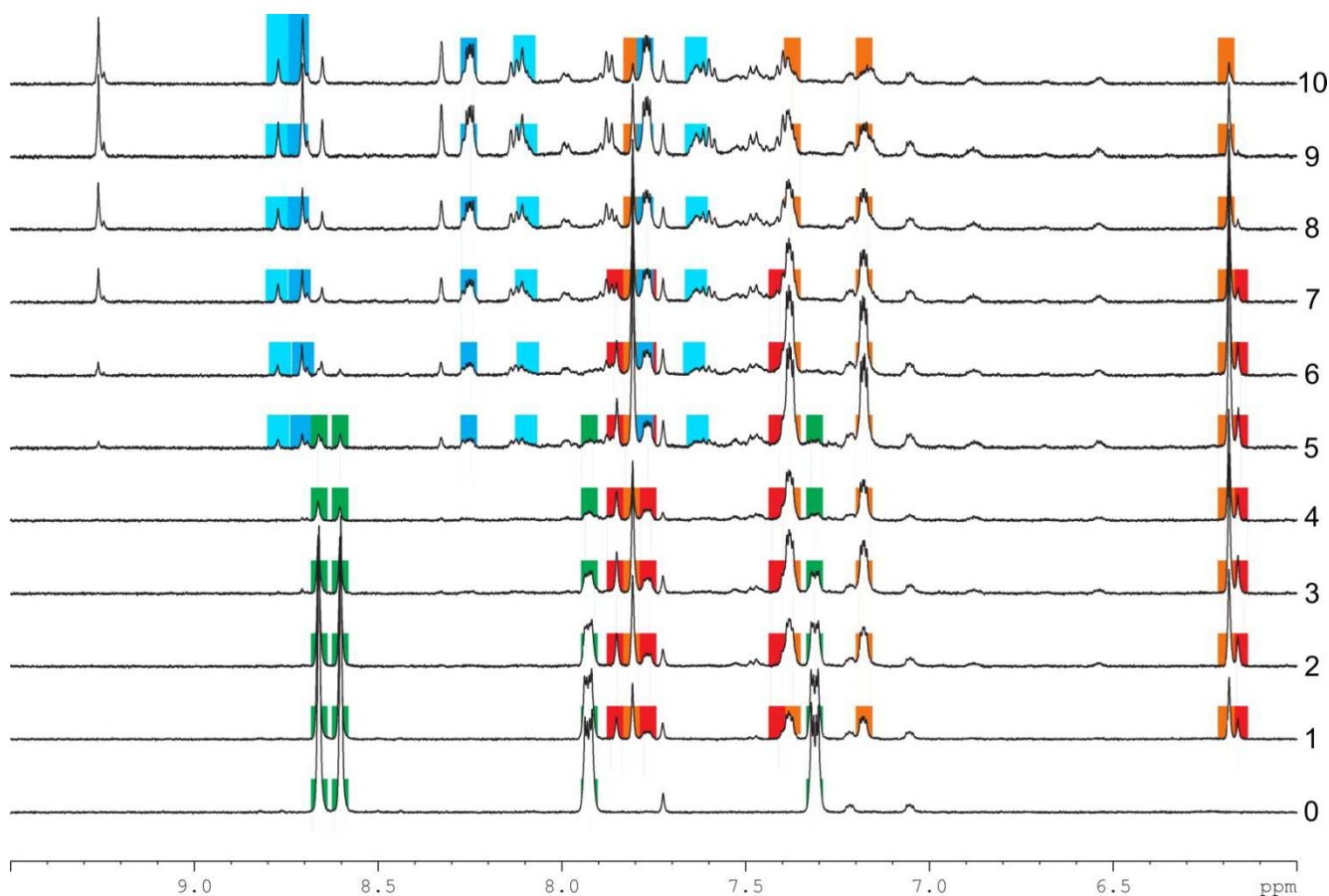


Abbildung 5.32: ^1H -Experimente der Bestrahlung, aufgenommen in einstündigen Abständen. Von unten nach oben beginnend mit 0 Stunden Bestrahlung.

Um die Frage zu beantworten, welche Zersetzungsprodukte bei der Bestrahlung der Probe entstanden sind, müssen vor allem die chemischen Verschiebungen der möglichen Zersetzungsprodukte betrachtet werden. Vor allem die chemischen Verschiebungen der Brücken-

kopfatome können hier aufschlussreich sein. Deshalb wurden im Arbeitskreis Organische Strukturanalytik zusätzlich die chemischen Verschiebungen der möglichen Zersetzungsprodukte **90a-c**, **56a-c** und **91a-l** berechnet.

Anhand der chemischen Verschiebungen der Singulets bei 6,15 ppm und 6,18 ppm lässt sich so nachweisen, dass es sich in dem hier vorliegenden Fall um eine Oxidation von **41a** handelt. Im HSQC-Spektrum, das nach einer vierstündigen Bestrahlungszeit aufgenommen wurde, zeigen sich außerdem Korrelationen zwischen diesen Protonensignalen und den Kohlenstoffsignalen bei 80,1 ppm bzw. 78,1 ppm (siehe Abbildung 5.33). Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei diesen Kohlenstoffsignalen um die Signale der Peroxid-Brückenkopfatome handelt. Diese gemessenen chemischen Verschiebungen stimmen auch gut mit den berechneten Werten überein (siehe auch Tabelle 5.14). Weiterhin zeigt das HMBC nach vier Stunden Bestrahlung zwischen dem Signal bei 7,37 ppm (dd) und dem Signal bei 7,81 ppm (s) Korrelationen zu dem Kohlenstoffsignal bei 78,1 ppm. Außerdem weist das HMBC-Spektrum zwei Signale von 6,18 ppm (s) zu 122,3 ppm und zu 123,1 ppm auf (vergleiche Abbildung 5.34). Diese können den CH-Kohlenstoffatomen 5/12 und 7/10 zugeordnet werden. Somit zeigt das Singulett bei 6,18 ppm zwei Korrelationen zu CH-Kohlenstoffen. Daraus folgt, dass die orange unterlegten Signale nur zu dem Endoperoxid **90b** gehören können. Dieses ist also durch die Oxidation des Ringes b entstanden.

Zudem zeigt das HMBC-Spektrum nach vier Stunden Korrelationen von dem Singulett bei 6,15 ppm (Proton Nummer 5/12) zu den Kohlenstoff-Signalen bei 122,8 ppm, 133,8 ppm und 149,3 ppm (Abbildung 5.34). Diese können den CH-Kohlenstoffen 6/11 und den quartären Kohlenstoffatomen 5'/11' und 1'/4' zugeordnet werden. Da hier also nur eine Korrelation des Brückenkopfprotonen-Signals bei 6,15 ppm zu einem CH-Kohlenstoffatom vorliegt, können die rot markierten Signale dem Endoperoxid **90a** zugeordnet werden. Weiterhin passen auch die Multiplizitäten der rot unterlegten Signale zu Peroxid **90a**.

Dagegen kann die Bildung von Peroxid **90c** nicht beobachtet werden, da die für dieses Peroxid erwarteten Signale (zwei s und ein dd im Aromatenbereich und ein dd für das Brückenkopf-Proton) im ^1H -NMR-Spektrum nicht sichtbar sind.



Abbildung 5.33: HSQC-Spektrum nach vier Stunden Bestrahlung für den Bereich der Brückenkopf-atome.

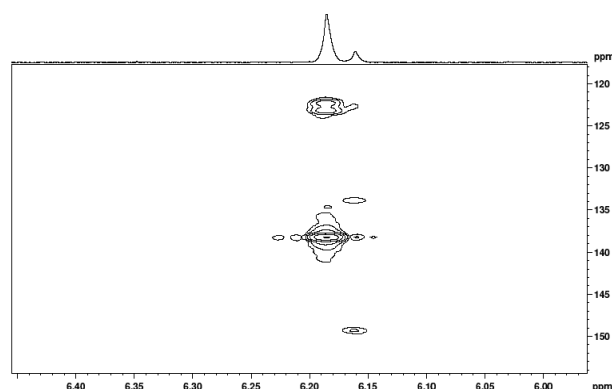


Abbildung 5.34: Ausschnitt aus dem HMBC nach vier Stunden Bestrahlung. Zu sehen ist der Bereich der Brückenkopfprotonen.

Das Auftreten der Kreuzsignale im Carbonyl-Bereich nach längerer Bestrahlung zeigt, dass es bei weiterer Bestrahlung der Probe zu einem Fortschreiten der Zersetzung und damit zur Bildung der Chinone **56a/b** kommt (Abbildung 5.35).

Weiterhin konnte im Rahmen dieser Dissertation die Verbindung **56b** aus 2,3-Diaminoanthrachinon (**67**) und 2,3-Butandion (**40a**) synthetisiert werden. Verbindung **56a**^[124] stand bereits aus früheren Arbeiten zur Verfügung. Dies ermöglichte die NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Moleküle. Dadurch wurde ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Signale der reinen Verbindungen mit denen, die bei der Bestrahlung der Probe entstehen, möglich. In Tabelle 5.14 sind die aus den Bestrahlungsexperimenten ermittelten und die für die reinen Verbindungen gemessenen chemischen Verschiebungen der Carbonyl-Kohlenstoff-atome aufgeführt. Wie sich zeigt, stimmen diese Werte sehr gut überein.

Durch die HSQC- und HMBC-Spektren konnten zudem die chemischen Verschiebungen aller Protonen- und Kohlenstoff-Signale der Zersetzungsprodukte zugeordnet werden. Diese stimmen gut mit den berechneten chemischen Verschiebungen für diese Verbindungen überein. Die berechneten und zugeordneten chemischen Verschiebungen der Verbindungen **90a/b** als auch die berechneten, zugeordneten und experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen der Chinone **56a/b** befinden sich im Anhang zu dieser Dissertation.

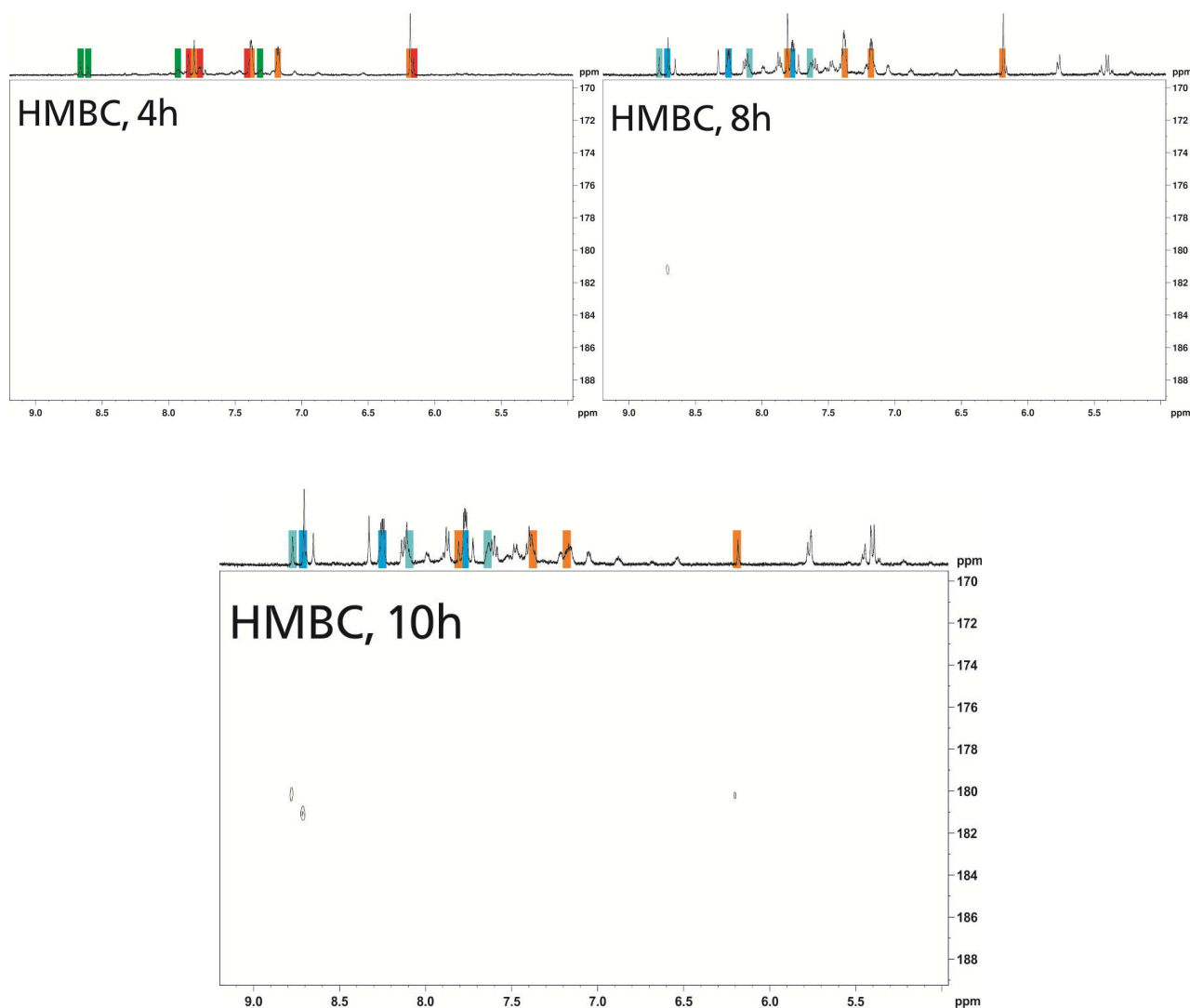


Abbildung 5.35: HMBC nach vier, acht und zehn Stunden Bestrahlung für den Carbonylkohlenstoff-Bereich.

Zusammenfassend kann aus den Untersuchungen geschlossen werden, dass die oxidative Zersetzung von Verbindung **41a** nach dem in Schema 5.10 postulierten Mechanismus erfolgt. Verbindung **41a** (grün) wird zuerst zu den Peroxiden **90a** (rot) und **90b** (orange) oxidiert. Diese Oxidation erfolgt vollständig. Nach fünf Stunden Bestrahlungszeit ist Verbindung **41a**

fast vollständig verschwunden. Aus den relativen Intensitäten der orangenen und roten Signale lässt sich weiterhin schließen, dass es sich bei dem Hauptzersetzungsprodukt um das Endoperoxid **90b** handelt. Daraus folgt, dass Ring b gegenüber der Oxidation am empfindlichsten ist.

Anschließend reagieren die gebildeten Peroxide **90a** und **90b** unter anderem zu den Chinonen **56a** (hellblau) und **56b** (dunkelblau) weiter. Dies kann aus den HMBC-Spektren abgeleitet werden: Im HMBC nach vier Stunden sind keine Kreuzsignale im Carbonyl-Bereich sichtbar (siehe Abbildung 5.35). Im HMBC nach acht Stunden ist ein Signal von 8,71 ppm zu 181,0 ppm zu sehen (vgl. Abbildung 5.35). Das HMBC nach zehn Stunden weist noch ein zusätzliches Signal von 8,77 ppm zu 180,2 ppm auf, das Verbindung **56a** zugeordnet werden kann (vgl. Abbildung 5.35).

Aus den Messungen folgt somit, dass vor allem Ring b vor der Photooxidation geschützt werden muss.

Tabelle 5.14: Zugeordnete, berechnete und experimentell ermittelte chemische Verschiebungen der Brückenkopf-atome bzw. der Carbonyl-Kohlenstoffe.

	¹ H [ppm]		¹³ C [ppm]		
	zugeordnet	berechnet ^[143]	zugeordnet	berechnet ^[143]	experimentell
90a	6,15	5,33	80,1	79,6	-
90b	6,18	5,28	78,1	77,8	-
90c		4,93		74,6	-
56a	-	-	180,2	177,0	180,1
56b	-	-	181,0	178,5	181,1
56c	-	-		180,7	-

5.7.2 NMR-Untersuchungen an der entgasten Lösung

Um die Substanz unter inerten Bedingungen untersuchen zu können, wurden 2 mg von Verbindung **41a** im NMR-Röhrchen entgast und anschließend im Ar-Gegenstrom 0,8 mL THF-d₈ zugefügt. Danach wurde das erhaltene Gemisch durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren und Spülen mit Argon entgast. Nach dem Auftauen hatte sich nicht der gesamte Feststoff gelöst. Noch vor dem Bestrahlen mit einer 100-W-Glühlampe wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Danach wurde die Probe bestrahlt und im Abstand von jeweils einer Stunde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 5.36).

Es ist auffällig, dass die Veränderung des Spektrums deutlich langsamer erfolgt und dass die Spektren andere Signale aufweisen als diejenigen, die unter Sauerstoff aufgenommen wurden. Dies lässt auf einen veränderten Reaktionsmechanismus schließen. Um zu entscheiden, ob die neuen Signale den erwarteten Dimeren **91** zugeordnet werden können, wurden Berechnungen der chemischen Verschiebung der Signale, die zu den erwarteten Dimeren **91** gehören könnten, angestellt.

Die Berechnungen legen nahe, dass hierbei Dimere gebildet werden. Durch den Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen der Protonen und Kohlenstoffatome (Tabelle 5.15) lässt sich vermuten, dass nur die beiden mittleren Benzolringe b und c an der [4+4]-Reaktion beteiligt sind und somit nur die Verbindungen **91g-l** gebildet werden. Zu welchem Anteil die jeweiligen Dimere gebildet werden, kann jedoch nicht bestimmt werden.

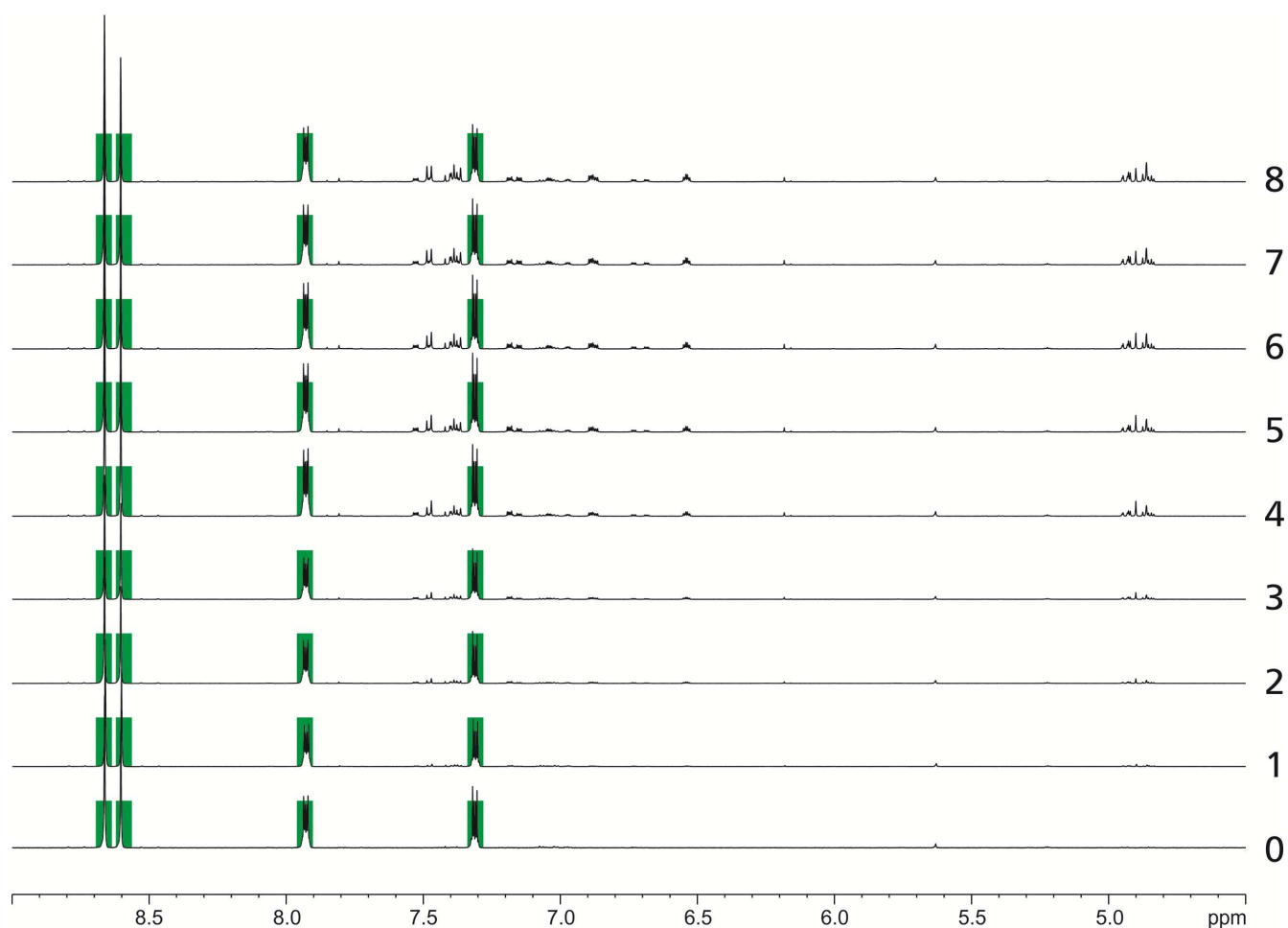


Abbildung 5.36: ^1H -NMR-Spektren von 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalin (**41a**) aufgenommen in THF-d_8 .

Für die Bildung der Dimere **91g-l** sprechen folgende zwei Faktoren. Erstens zeigt sie sich an der Anzahl der Brückenkopf-Protonen-Signale. Erwartet werden vier Singulets und vier Dubletts, also insgesamt zwölf Linien. Wie Abbildung 5.37 zeigt, können elf Linien gefunden werden, wobei eine deutlich intensiver ist als die anderen, sodass hier eine Überlagerung von zwei Signalen denkbar wäre.

Zweitens ist festzustellen, dass die gemessenen chemischen Verschiebungen der Brückenkopf-Protonen (4,84 - 4,95 ppm) und Brückenkopf-Kohlenstoffatome (51,7 - 53,1 ppm) gut mit den berechneten chemischen Verschiebungen für die Brückenkopf-Protonen (4,85 - 4,98 ppm) und für die Brückenkopf-Kohlenstoffatome (52,39 - 53,45 ppm) der Verbindungen **91g-l** übereinstimmen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass Verbindung **41a** bei der Abwesenheit von Sauerstoff während der Bestrahlung eine [4+4]-elektrozyklische Reaktion eingeht. Da im Bereich von 4,25 - 4,52 ppm keine Protonensignale sichtbar sind, kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass an dem äußersten Ring a keine Dimerisierung erfolgt. Die Bildung der Verbindungen **91a-f** kann somit ausgeschlossen werden.

Tabelle 5.15: Aus den Zersetzungsspektren zugeordnete und berechnete chemische Verschiebungen der Brückenkopf-Atome der Dimere **91**.

	¹ H [ppm]		¹³ C [ppm]	
	zugeordnet	berechnet ^[143]	zugeordnet	berechnet ^[143]
91a	-	4,38	-	49,7
91b	-	4,33	-	51,3
91c	-	4,93/4,58	-	55,3/49,9
91d	-	5,08/4,58	-	55,4/50,1
91e	-	4,63/4,53	-	54,7/49,3
91f	-	4,68/4,53	-	55,1/48,8
91g	4,83-4,95	5,12	52,0-53,5	54,9
91h	4,83-4,95	5,03	52,0-53,5	55,1
91i	4,83-4,95	4,78/5,03	52,0-53,5	55,0/54,2
91j	4,83-4,95	4,83/5,03	52,0-53,5	55,0/54,2
91k	4,83-4,95	4,92	52,0-53,5	54,1
91l	4,83-4,95	4,83	52,0-53,5	54,3

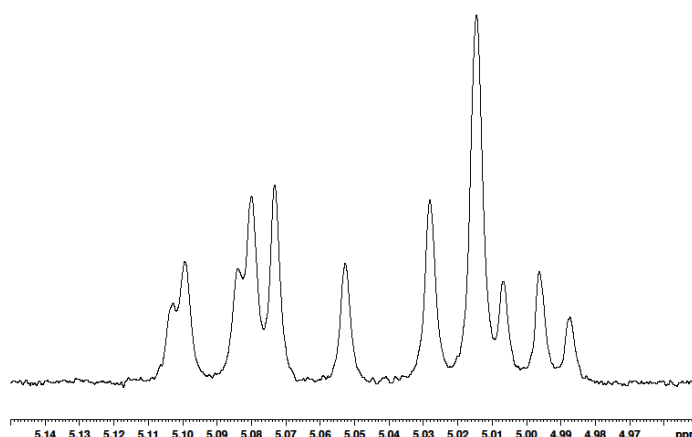


Abbildung 5.37: Vergrößerung des ^1H -NMR-Spektrums nach acht Stunden Bestrahlung. Gezeigt ist der Bereich der Brückenkopf-Protonen.

5.8 Fazit

Die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline stellen eine interessante Verbindungsklasse dar. Sie können in hohen Ausbeuten aus 2,3-Diaminoanthracen (**39**) und dem entsprechenden Diketon hergestellt werden und bieten damit einen breiten synthetischen Zugang zu einer Vielzahl von monomeren und dimeren Verbindungen mit großen konjugierten π -Systemen. Vor allem die phenylsubstituierten Derivate bieten eine weitgefächerte Funktionalisierungsmöglichkeit. So ist es möglich, an diese Grundstruktur funktionale Gruppen anzufügen, die eine Polymerisation der Moleküle ermöglichen könnten. Zudem können Gruppen in diese Grundstruktur eingefügt werden, die eine chemische Anbindung an Zinkoxid-Nanopartikel ermöglichen. Des Weiteren besitzen sie die für die Halbleiter-Anwendung attraktiven Kristallstrukturen (Verbindung **69**).

Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41a-f** in einem breiten Lösungsmittelspektrum löslich sind. Dieses umfasst nicht nur die klassischen organischen Lösungsmittel wie Toluol, Chloroform, Dichlormethan und THF, sondern es konnten auch Derivate hergestellt werden, die sich in alkoholischen Lösungsmitteln wie Methanol lösen lassen (Verbindung **77** und **78**). Ihre gute Löslichkeit ermöglichte es auch, lösungsprozessierte organische Feldeffekttransistoren herzustellen (Verbindung **41c**). Damit erfüllen die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline die Voraussetzung der Verarbeitbarkeit aus Lösung.

Zudem lässt sich die LUMO-Energie der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline durch Variation der terminalen Substituenten R innerhalb gewisser Grenzen einstellen. Dabei führen zusätzlich die Stickstoffatome zu einer Erniedrigung der LUMO-Energie relativ zu Tetracen (**13**).

Im Hinblick auf die Voraussetzungen der Kombinierbarkeit mit den Zinkoxid-Nanopartikeln besitzt diese Verbindungsklasse dennoch einige Nachteile. So zeigen die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline im Transistor mit Goldkontakten nur p-halbleitende Eigenschaften. Die LUMO-Energien dieser Verbindungen konnten zwar bis auf -3,66 eV reduziert werden (Verbindung **41b**), was bei Verwendung geeigneter Source-Drain-Elektroden die Injektion von Elektronen in das LUMO ermöglichen sollte. Dennoch ist die LUMO-Energie nicht niedrig genug, um einen stabilen Elektronentransport unter Umgebungsbedingungen zu ermöglichen. Hierzu wird eine LUMO-Energie von kleiner als -4 eV benötigt (siehe auch Kapitel 2). Außerdem ist die LUMO-Energie noch zu weit von der Energie der Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel (-4,2 eV) entfernt, sodass ein barrierefreier Ladungstransport nicht gewährleistet wäre.

Zudem konnte bei den Stabilitätsuntersuchungen festgestellt werden, dass die Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) vor allem an Ring b zu einer Oxidation unter Licht- und Sauerstoff-Einfluss neigen. Daraus folgt, dass diese beiden Komponenten entweder von diesen Verbindungen ferngehalten werden müssen oder die oxidationsempfindlichste Position (Ring b) vor der Oxidation geschützt werden muss.

Aus diesen Betrachtungen können folgende Schlüsse zur Weiterentwicklung der funktionalen Binder gezogen werden:

1. Die LUMO-Energie muss weiter abgesenkt werden.
2. Die Stabilität der Verbindungen vor allem gegenüber Photooxidationsprozessen muss weiter gesteigert werden.

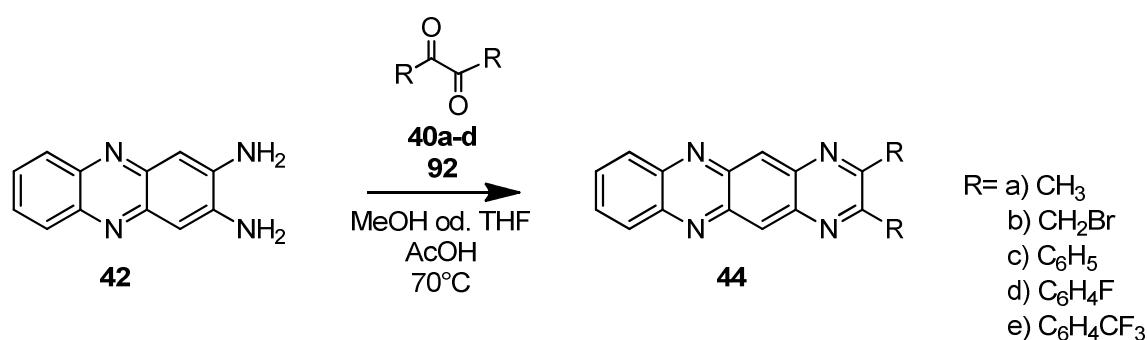
Auf Grundlage dieser Überlegungen wurden die im nächsten Kapitel diskutierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazine hergestellt. Im Gegensatz zu den Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen besitzen sie an Ring b an Stelle der beiden CH-Einheiten zwei Stickstoff-Atome. Diese sollen zwei Aufgaben erfüllen: Sie sollen diese Position vor Oxidationsprozessen schützen und gleichzeitig die LUMO-Energie erniedrigen. Die Auswirkungen des zusätzlichen Pyrazinringes im Acen-Gerüst werden im folgenden Kapitel untersucht und diskutiert.

6 Die Pyrazino[2,3-*b*]phenazine

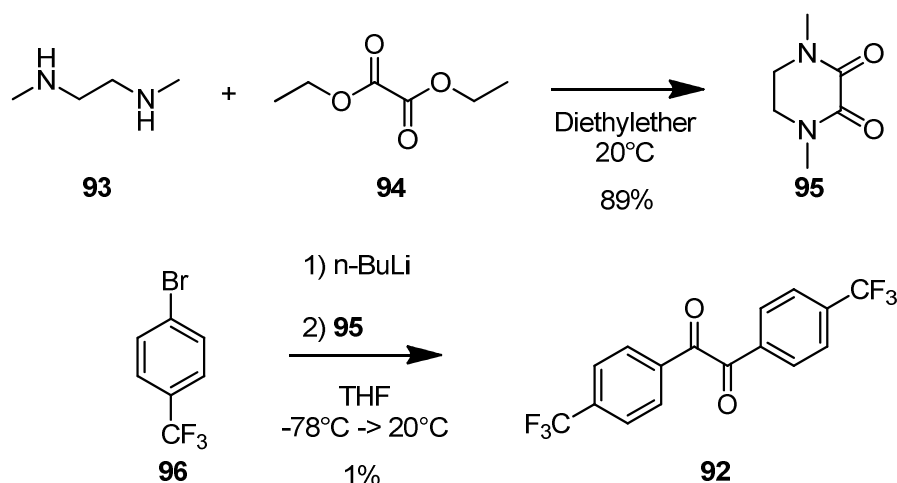
In diesem Kapitel werden die Pyrazino[2,3-*b*]phenazine (**44**) im Hinblick auf ihre Eignung als funktionale Binder untersucht. Dazu werden vor allem die in Kapitel 3 angeführten nötigen Eigenschaften, niedrige LUMO-Energie und hohe Stabilität, analysiert. Die Pyrazino[2,3-*b*]phenazine (**44**) besitzen an Ring *b* der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) an Stelle eines Benzolrings einen Pyrazinring. Die Synthese und Eigenschaften dieser Verbindungen werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert. Dazu wurden vor allem die Auswirkungen der zusätzlichen Stickstoffatome auf die Eigenschaften der Moleküle ermittelt.

6.1 Synthese der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine (**44**)

Die Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **44a-e** wurden in Anlehnung an ein Syntheseprotokoll von Armer et al.^[91] hergestellt. 2,3-Diaminophenazin (**42**) wurde dazu mit dem entsprechenden 1,2-Diketon **40a-d** bzw. **92** umgesetzt (Schema 6.1). Das für die Verbindung **44e** nötige 4,4'-Bis(trifluormethylphenyl)benzil (**92**) wurde analog zu dem Syntheseprotokoll von Marder et al.^[144] hergestellt (Schema 6.2).



Schema 6.1: Synthese der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **44a-e**.



Schema 6.2: Zweistufige Synthesesequenz zur Darstellung von 4,4'-Bis(trifluormethylphenyl)benzil (**92**).

Für die Umsetzung des 2,3-Diaminophenazins (**42**) zu den Zielverbindungen **44** wurde im Gegensatz zur Vorschrift von Armer et al. THF oder Methanol anstelle von Eisessig als Lösungsmittel eingesetzt. Analog zu dem für die Synthese der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) entwickelten Syntheseprotokoll wurde auch hier nur eine kleine Menge Eisessig der Reaktionsmischung zugefügt, um die Reaktion zu katalysieren. Dies führte zu dem Vorteil, dass die meisten Reaktionsprodukte bei dieser Reaktion ausfallen und somit einfacher isoliert werden konnten. Außerdem wiesen die so erhaltenen Produkte **44a-e** bereits eine hohe Reinheit auf. Die für die Darstellung der Verbindungen **44a-e** verwendeten Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1: Ausbeuten und Reaktionsbedingungen der Synthese der Verbindungen **44a-e**.

R	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]
a) CH ₃	THF	70	62
b) CH ₂ Br	Methanol	70	18
c) C ₆ H ₅	Methanol	70	71
d) C ₆ H ₅ F	Methanol	70	72
e) C ₆ H ₅ CF ₃	Methanol	70	53

Das ¹H-NMR-Spektrum von 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44a**) ist in Abbildung 6.1 als Beispiel für die erfolgreiche Synthese der Verbindungen **44** gezeigt. Allen ¹H-NMR-Spektren der Moleküle **44** ist gemein, dass sie im Aromatenbereich des Spektrums ein Singulett und zwei Dublett von Dublett aufweisen.

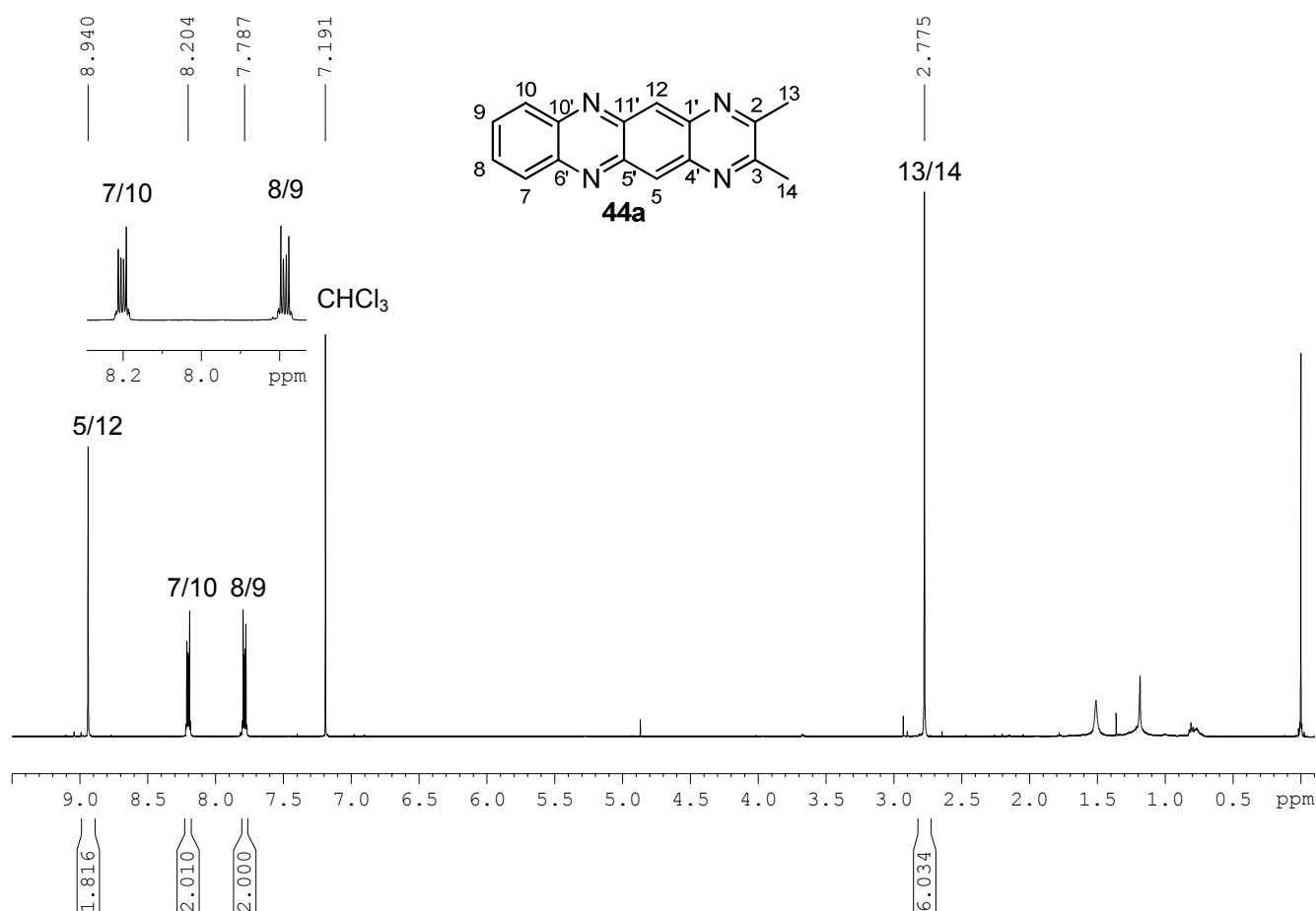


Abbildung 6.1: ¹H-NMR-Spektrum von 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44a**) gemessen in CDCl₃.

Zur weiteren Reinheitssteigerung wurden die Produkte **44c/d** bei reduziertem Druck sublimiert. 2,3-Diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44c**) wurde bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und Temperaturen zwischen 215°C und 245°C sublimiert und konnte mit einer Ausbeute von 39% erhalten werden. Für die Sublimation von 2,3-Bis(4-fluorphenyl)pyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44d**) wurde ebenfalls ein Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar verwendet. Die Sublimation wurde bei Temperaturen zwischen 195°C und 210°C durchgeführt und die Ausbeute an sublimiertem **44d** betrug 53%. Abbildung 6.2 zeigt die Verbindungen nach der Sublimation.

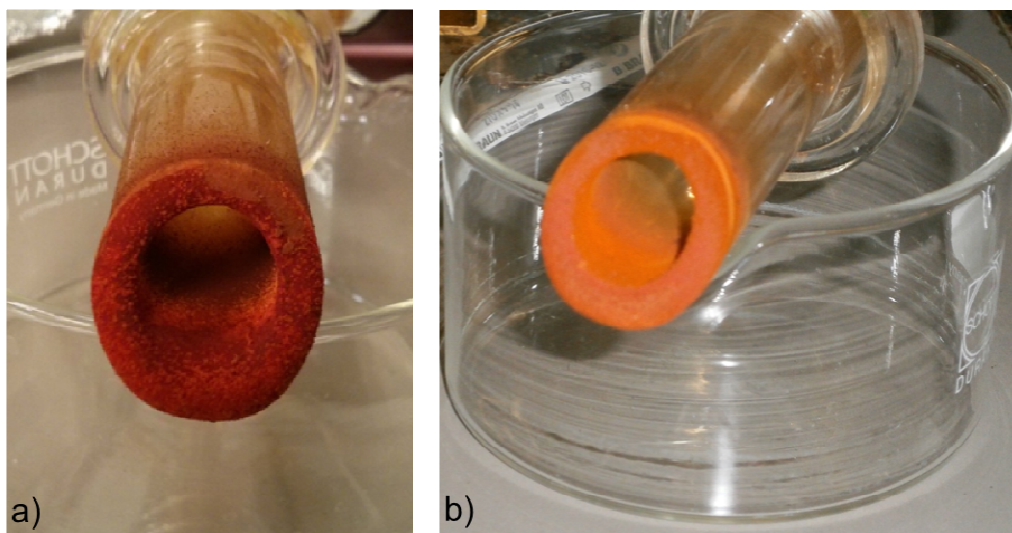
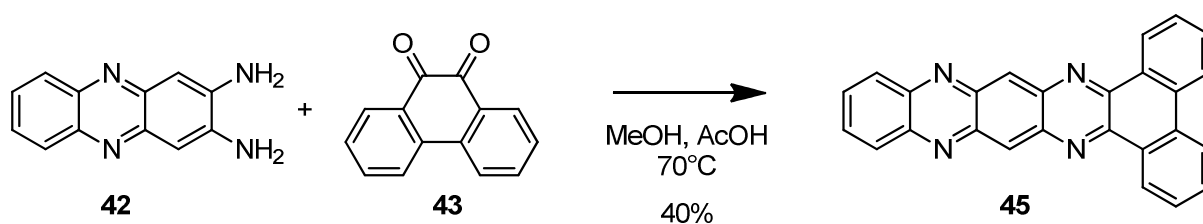


Abbildung 6.2: a) Sublimation von 2,3-Diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44c**). b) Sublimation von Verbindung **44d**.

Neben den von Tetracen (**13**) abgeleiteten Derivaten **44a-e** wurde auch das Derivat **45** hergestellt, das ein größeres konjugiertes π -System besitzt. Dazu wurde wieder in Anlehnung an die Vorschrift von Armer et al.^[91] ein Äquivalent des 2,3-Diaminophenazins (**42**) mit 1,2 Äquivalenten des Phenanthren-9,10-dions (**43**) bei 74°C in Methanol/Eisessig umgesetzt (Schema 6.3). Nach sechseinhalb Stunden wurde die Reaktionsmischung abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der rote Rückstand wurde mit heißem THF ausgiebig gewaschen. Die Ausbeute an dem gewünschten Produkt **45** betrug 40%.



Schema 6.3: Darstellung von Verbindung **45** nach den in dieser Arbeit verwendeten Standard-Reaktionsbedingungen.

6.2 Die Orbitalenergien und HOMO/LUMO-Abstände der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine

Die Bestimmung der LUMO-Energie erfolgte wie bei den Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie unter den unter Punkt 5.5 genannten Messbedingungen. Als Beispiel für ein typisches Cyclovoltammogramm der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **44** ist in

Abbildung 6.3 das Cyclovoltammogramm von 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44a**) gezeigt. Die Cyclovoltammogramme weisen nur noch zwei reversible Reduktionswellen auf, sodass nur die LUMO-Energie mit der Cyclovoltammetrie bestimmt werden kann. Ein Grund dafür könnte sein, dass es durch die Verschiebung des Redox-Potentials der ersten Reduktionswelle zu positiveren Spannungen ebenfalls zu einer Verschiebung der Oxidationswelle kommt, sodass diese außerhalb des Messbereichs liegt.

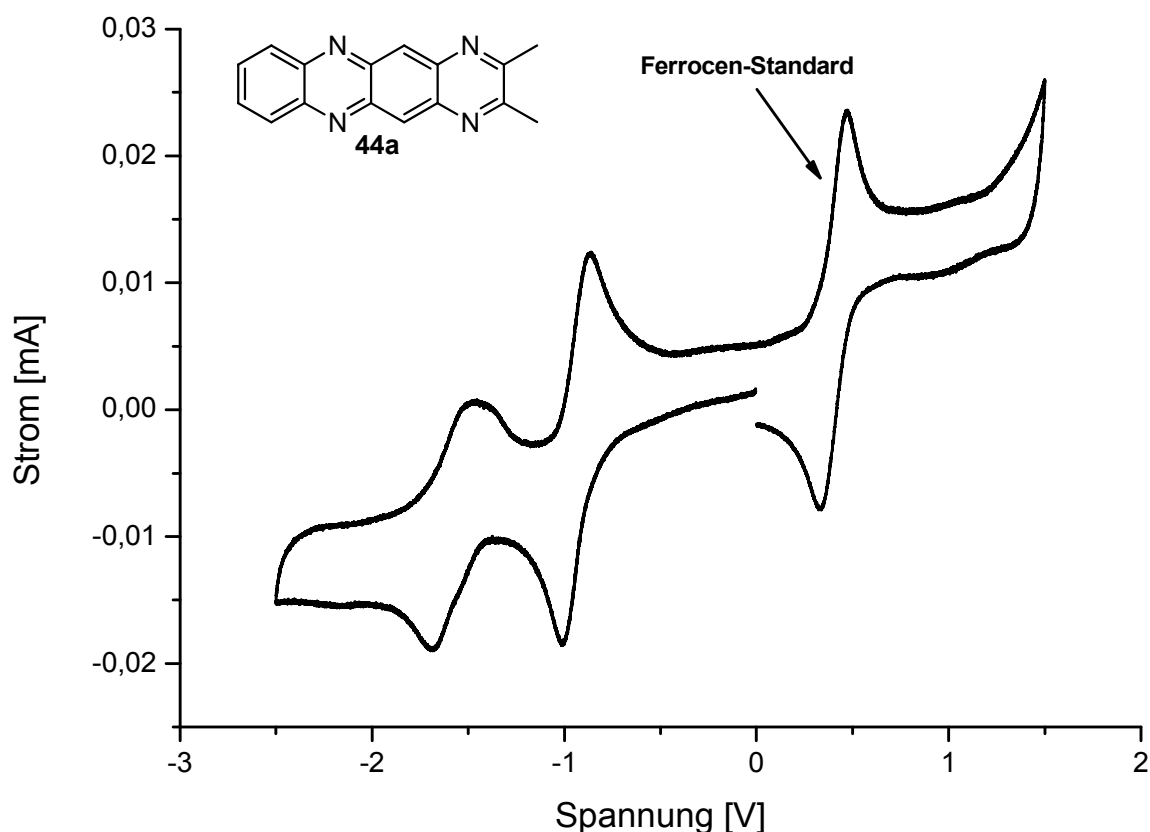


Abbildung 6.3: Cyclovoltammogramm von 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44a**). Die Messung erfolgte in einer 0,1M Lösung aus Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorphosphat in trockenem THF unter Stickstoffatmosphäre.

Zur Abschätzung der HOMO-Energie wurde zuerst die optische Bandlücke durch die UV-VIS-Spektroskopie bestimmt und dann aus der LUMO-Energie und der optischen Bandlücke die HOMO-Energie berechnet. Da sich bereits bei den Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen zeigte, dass die optische Bandlücke gut mit den aus den Cyclovoltammetrie-Ergebnissen ermittelten HOMO-LUMO-Abständen übereinstimmt, stellt dies eine sehr gute Näherung dar. Die Ergebnisse sind grafisch in Abbildung 6.4 dargestellt und in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Energieniveaus der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **44a,c,d,e** und **45**

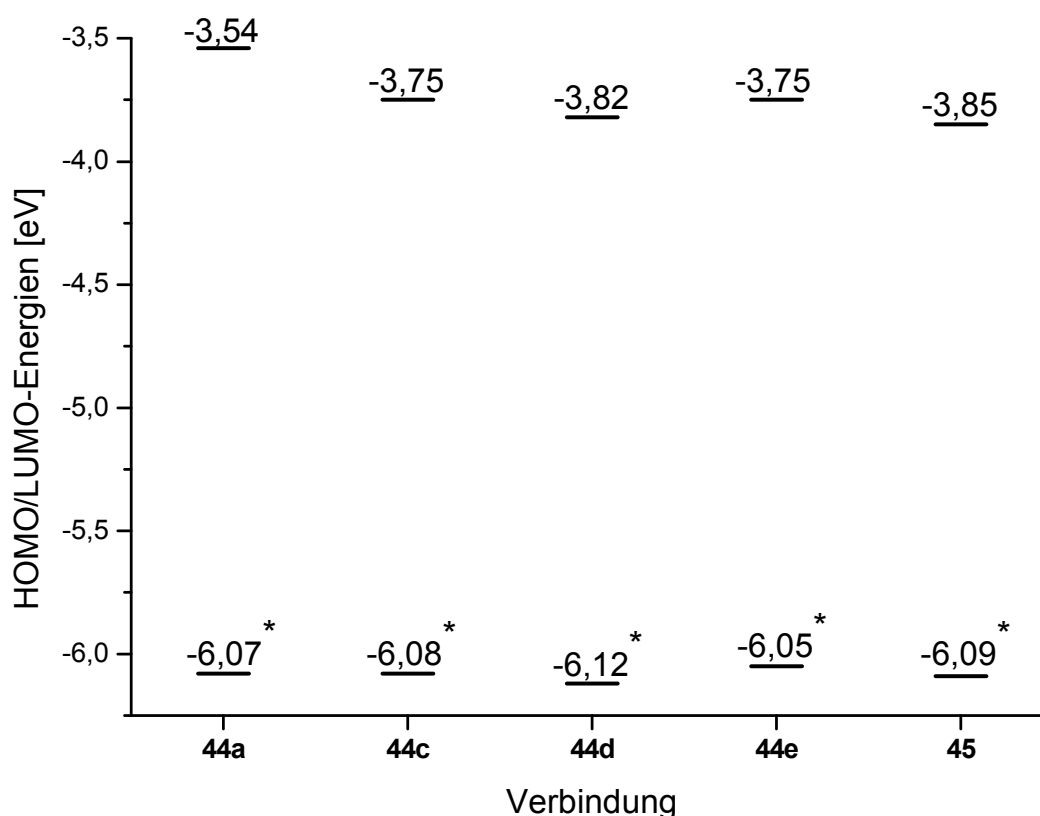


Abbildung 6.4: HOMO/LUMO-Energien der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **44a,c-e** und **45**. Die HOMO-Energien (markiert mit *) wurden dabei aus der LUMO-Energie und der optischen Bandlücke nach der Gleichung: $\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_{\text{gap,opt}}$ berechnet. Bei der Cyclovoltammetrie-Messung von Verbindung **44b** kam es jedoch zur Zersetzung der Verbindung, weshalb für **44b** kein Wert angegeben werden kann.

Tabelle 6.2: Aus der Cyclovoltammetrie bestimmte Onset-Potentiale der ersten Reduktionswelle und die daraus berechnete LUMO-Energie. Zudem sind die aus der UV-VIS-Messung ermittelten optischen Bandlücken $\Delta E_{\text{Lücke,opt}}$ aufgeführt, die zur Berechnung der HOMO-Energie aus der LUMO-Energie herangezogen wurden.

Verbindung	$E_{\text{onset,red}}$ [eV]	LUMO [eV]	HOMO [eV]	$\lambda_{\text{max,onset}}$ [nm]	$\Delta E_{\text{Lücke,opt}}$ [eV]
44a	-0.86	-3.54	-6.07*	491	2.53
44c	-0.65	-3.75	-6.08*	532	2.33
44d	-0.58	-3.82	-6.12*	538	2.30
44e	-0.65	-3.75	-6.05*	538	2.30
45	-0.55	-3.85	-6.09*	553	2.24

6.2.1 Vergleich der Orbitalenergien

Werden die Orbital-Energien der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41** mit denen der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **44** verglichen (siehe Abbildung 6.5), so kann festgestellt werden, dass die Anzahl der Stickstoffatome einen deutlichen Einfluss auf die HOMO/LUMO-Energien unabhängig von dem terminalen Substituenten R besitzt. So wird durch den zusätzlichen Pyrazin-Ring in dem Methylderivat **44a** die LUMO-Energie um 0,52 eV und die HOMO-Energie um 0,68 eV relativ zu **41a** abgesenkt. Die Reduktion der LUMO-Energie bei den Derivaten **44c** und **44d** fällt sogar mit einer Differenz von 0,56 eV und 0,61 eV noch deutlich größer aus. Allerdings kann mit einer LUMO-Energiedifferenz von 0,44 eV der geringste Einfluss der zusätzlichen Stickstoffatome bei den Derivaten **69** und **45** festgestellt werden.

Vergleich der Energieniveaus der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline **41a**, **41c**, **41d** und **69** mit denen der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **44a**, **44c**, **44d** und **45**

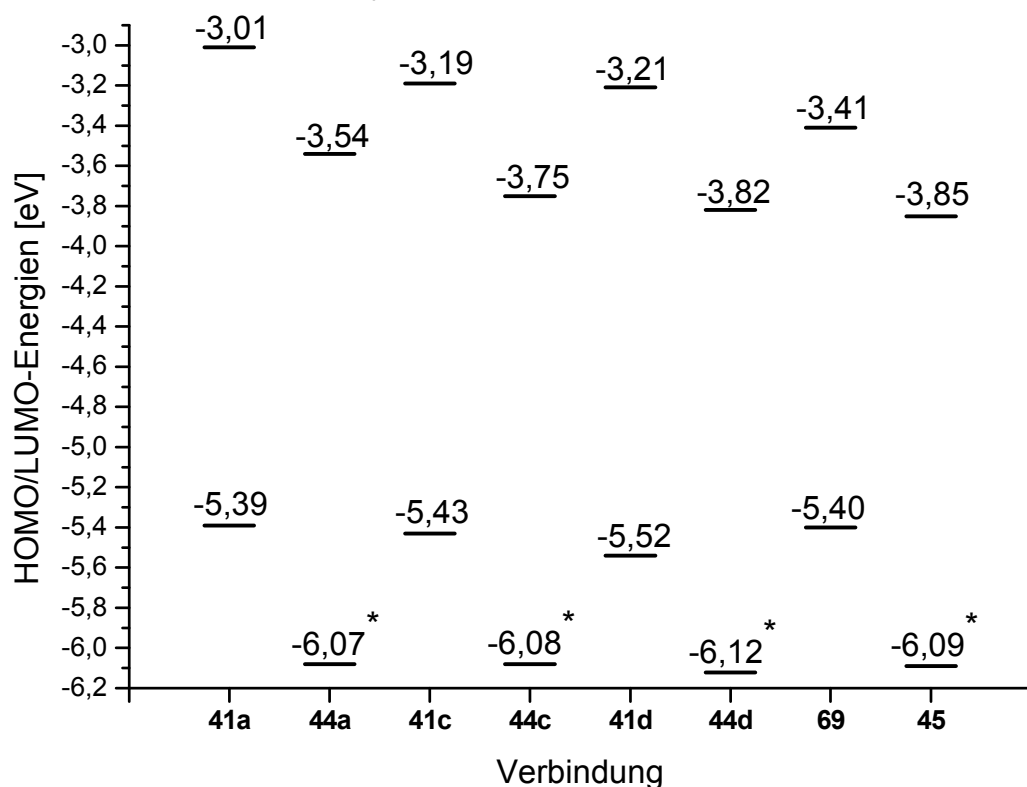


Abbildung 6.5: Vergleich der Orbitalenergien der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline und der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine.

Des Weiteren zeigt sich, dass im Schnitt die mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie ermittelten optischen Bandlücken der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine um 0,1 eV größer sind als die optischen

Bandlücken der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline. Zudem ist auffällig, dass die phenylsubstituierten Derivate **41c/d** und **44c/d** im Vergleich zu den methylsubstituierten Derivaten **41a** und **44a** grundsätzlich eine kleinere optische Bandlücke aufweisen. Diese Beobachtung ist auf die zusätzliche Konjugation, die durch den Phenylsubstituenten hervorgerufen wird, zurückzuführen. Außerdem führt die weitere Vergrößerung des konjugierten π -Systems in den Derivaten **69** und **45** zu einer weiteren Reduzierung der optischen Bandlücke relativ zu den Phenyl-Derivaten **41c** und **44c**.

6.3 Stabilitätsuntersuchungen an den Pyrazino[2,3-*b*]phenazinen

In den Pyrazino[2,3-*b*]phenazinen (**44**) ist die oxidationsempfindlichste Position der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline (**41**) durch Stickstoffatome blockiert. Um zu verstehen, wie dieser Umstand die Stabilität der Verbindungen **44** beeinträchtigt, wurden wieder Bestrahlungsexperimente durchgeführt und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in Kooperation mit dem Arbeitskreis Organische Strukturanalytik untersucht. Dazu wurde eine gesättigte Lösung von 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44a**) in THF- d_8 unter den in Kapitel 5.7 verwendeten Bedingungen bestrahlt. Innerhalb der ersten zehn Bestrahlungsstunden wurde jeweils nach einer Stunde Bestrahlung ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Danach wurde die Bestrahlungszeit, wie in Abbildung 6.6 angegeben, erhöht. Die Bestrahlungszeit betrug insgesamt 22 Stunden. Wie aus der zeitlichen Veränderung der ^1H -NMR-Spektren zu erkennen ist, erfolgte die Abnahme der Signale von Verbindung **44a** deutlich langsamer als bei dem vergleichbaren Naphtho[2,3-*g*]chinoxalin **41a**. Daraus kann geschlossen werden, dass 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44a**) im Vergleich zu 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin (**41a**) eine höhere Stabilität aufweist.

Auch bei der Zersetzung von Verbindung **44a** kann wieder davon ausgegangen werden, dass es sich bei den möglichen Zersetzungsprodukten um die Photooxidationsprodukte **97a/b** und **98a/b** und die Dimere **99** handelt (Schema 6.4).

Die während der Bestrahlung neu entstehenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum lassen vermuten, dass die Dimeren **99c** und **99d** entstehen, da die Multiplizitäten und chemische Verschiebungen dieser Signale mit denen, die für diese Strukturen erwartet werden können, übereinstimmen. Jedoch war es bei diesen Untersuchungen nicht möglich, ^{13}C -, HSQC- oder HMBC-Spektren aufzunehmen, da die Signalintensität zu gering war. Deshalb wurde für weitere Untersuchungen auf deuteriertes Chloroform zurückgegriffen, in dem die Löslichkeit

des Eduktes **44a** deutlich größer ist, sodass eine gesteigerte Signalintensität erhalten werden konnte.

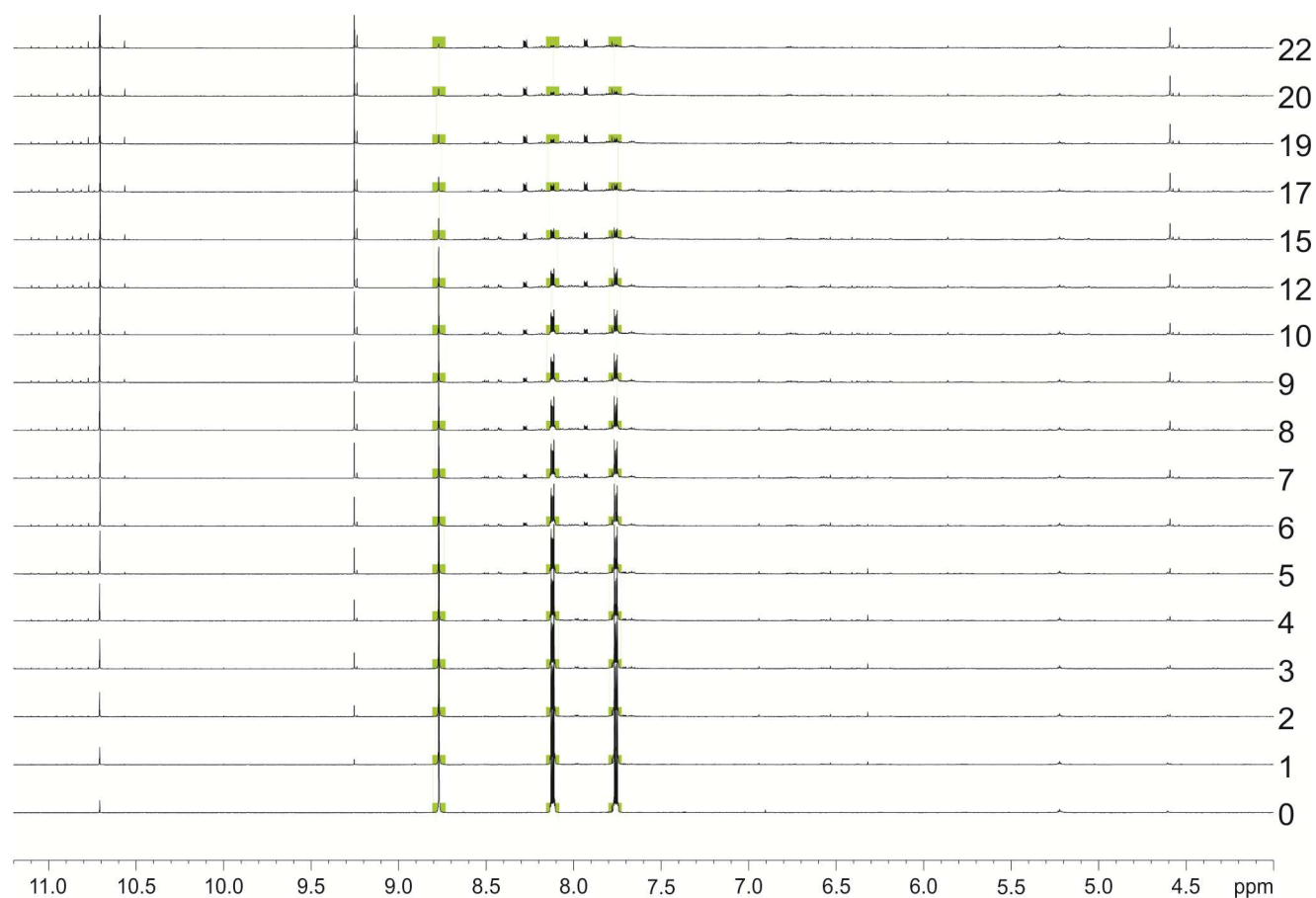
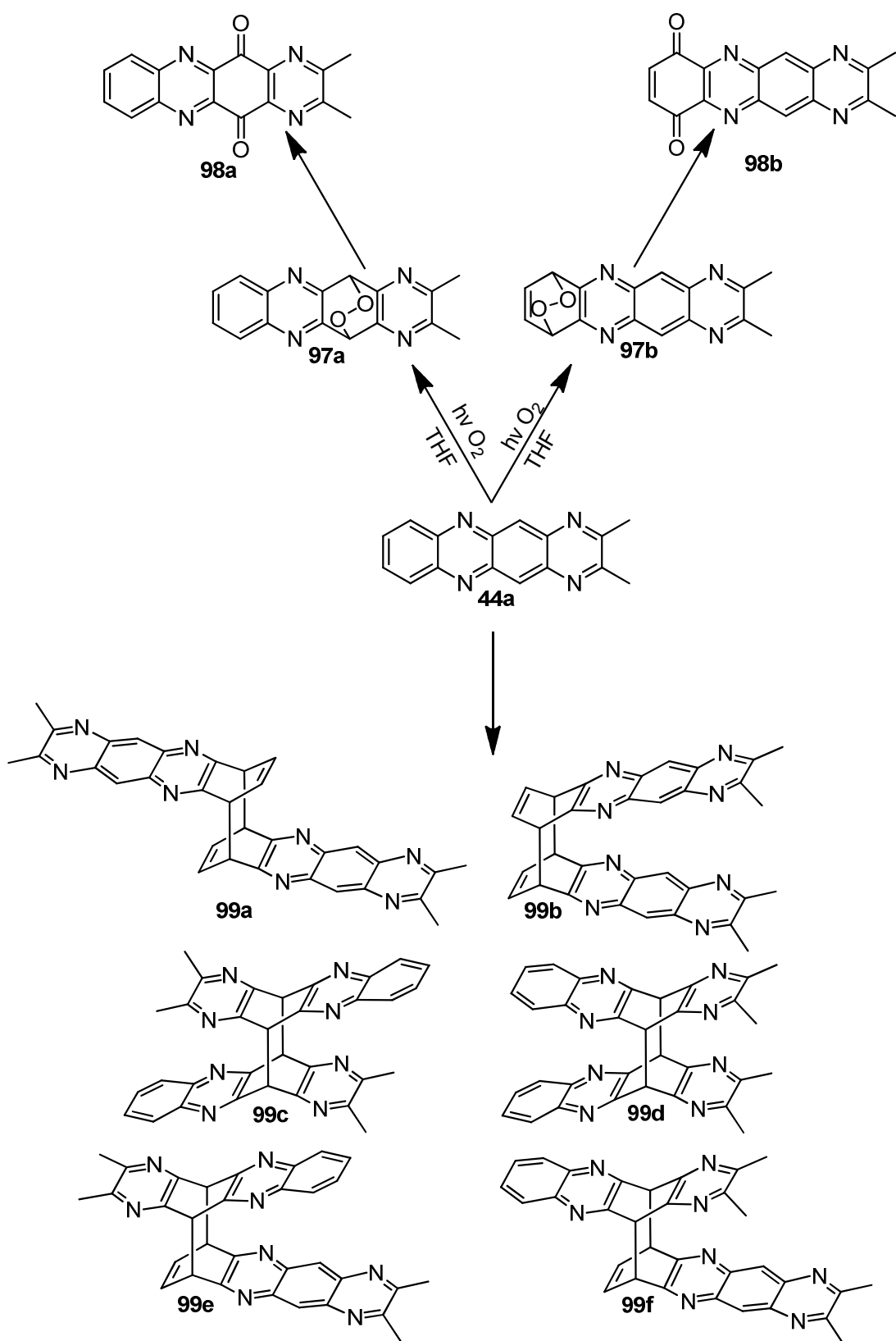


Abbildung 6.6: Untersuchung der Auswirkung der Bestrahlung einer Lösung aus 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**44a**) in THF-*d*₈: Ausschnitt des Aromaten-Bereichs der ¹H-NMR-Spektren. Die grün unterlegten Signale stammen von **44a**.

Um nähere Informationen über den Zersetzungsprozess des 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazins (**44a**) zu erhalten, wurde eine gesättigte Lösung von **44a** in CDCl₃ unter den oben genannten Bedingungen bestrahlt. Die ¹H-NMR-Spektren, die bei diesen Messungen erhalten wurden, sind in Abbildung 6.7 gezeigt. Es kann festgestellt werden, dass selbst nach einer Gesamtbestrahlungszeit von 61 Stunden immer noch Peaks des Eduktes **44a** im ¹H-Spektrum zu sehen sind. Daraus folgt, dass die Zersetzung von **44a** in CDCl₃ deutlich langsamer verläuft als in THF-*d*₈. Dennoch muss hier auch erwähnt werden, dass während des Bestrahlens in CDCl₃ ein schwarzer Feststoff im NMR-Röhrchen ausfiel, der nicht analysiert werden konnte. Trotz der Anwesenheit des Niederschlages war es aber möglich, ¹³C-, HSQC- und HMBC-Spektren zu messen.



Schema 6.4: Die bei der Bestrahlung von 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (44a) möglichen Zersetzungspfade.

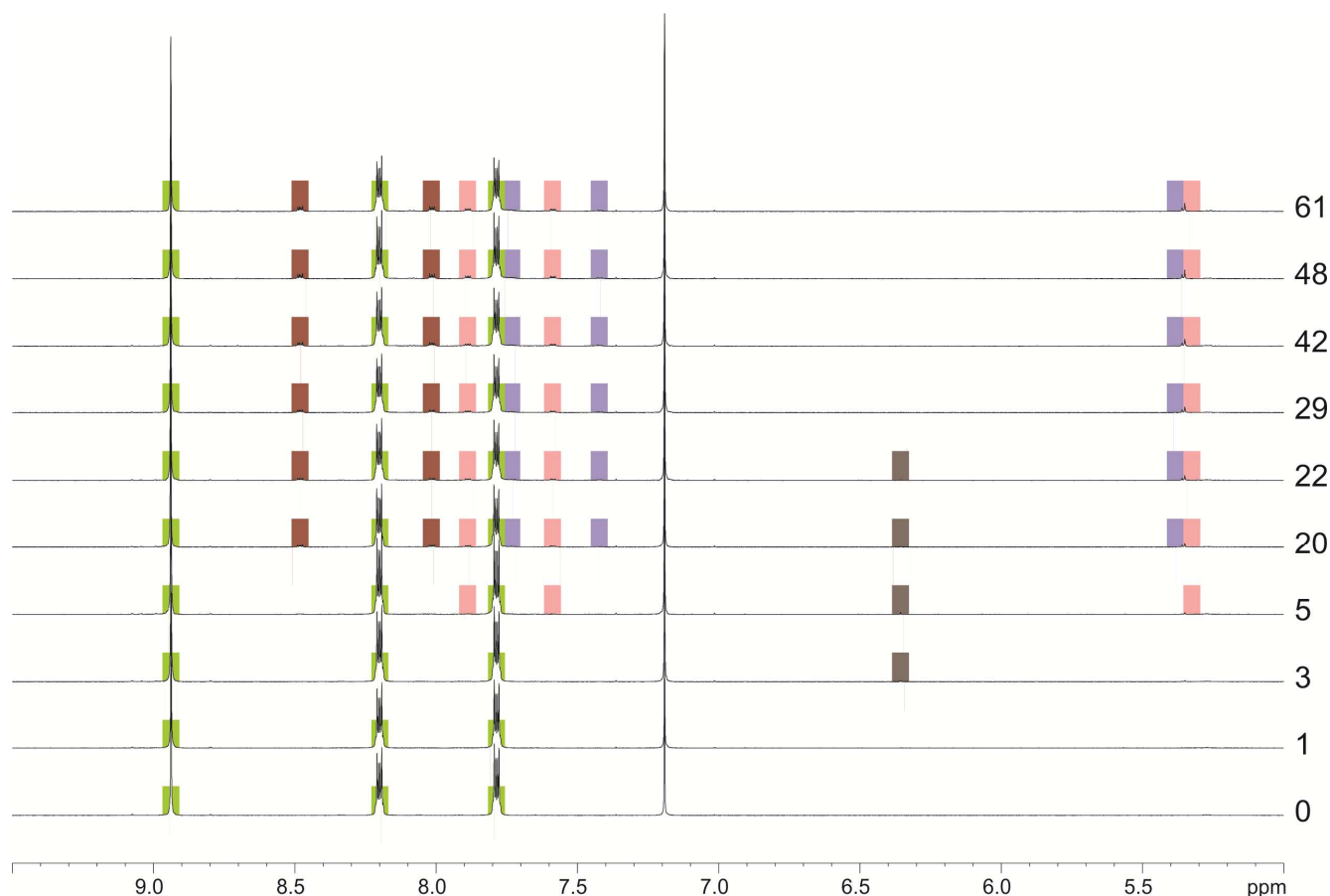


Abbildung 6.7: ^1H -NMR-Spektren, die während der Bestrahlung einer Lösung aus **44a** in CDCl_3 unter Sauerstoffeinfluss aufgenommen wurden. Die grün unterlegten Signale gehören zu Verbindung **44a**, die braun markierten zu **97a**, die dunkelroten zu **98a**, die pinkfarbenen und violetten zu den Dimeren **99c** und **99d**.

In den ^1H -NMR-Spektren tauchen während der Bestrahlung einige neue Signale auf. Die Singulett bei 5,35 ppm und 5,36 ppm können mit Hilfe der HSQC-Messungen dem Kohlenstoffsignal bei 51,8 ppm zugeordnet werden (Abbildung 6.8 rechts). Weiterhin konnte aus den Intensitäten der Protonen-Signale das Singulett bei 5,35 ppm den Multipletts bei 7,59 ppm und 7,88 ppm und das Singulett bei 5,36 ppm den Multipletts bei 7,42 ppm und 7,72 ppm zugeordnet werden. Zudem konnten mit Hilfe des HSQC-Spektrums, das nach 48 Stunden Bestrahlung aufgenommen wurde, die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die zu den Multipletts im Aromatenbereich des Protonenspektrums gehören, zugeordnet werden. Die Werte für die Brückenkopf-Protonen sind in Tabelle 6.3 zu finden. Durch den Vergleich der so erhaltenen chemischen Verschiebungen mit den berechneten Werten^[143] liegt es nahe, diese Signale den Dimeren **99c** und **99d** zuzuordnen.

Des Weiteren konnte über das Kreuzsignal zwischen dem Singulett bei 6,36 ppm im ^1H -NMR-Spektrum und dem Signal bei 81,5 ppm im ^{13}C -Spektrum (HSQC, aufgenommen nach

7 Stunden Bestrahlung, Abbildung 6.8) eine Zuordnung der Signale erfolgen. Unter Berücksichtigung der berechneten chemischen Verschiebungen könnten diese Protonen- und Kohlenstoffsignale dem Endoperoxid **97a** zugeordnet werden. Jedoch ist die Signalintensität des Singulett bei 6,36 ppm so gering, dass davon ausgegangen werden kann, dass die Multipletts, die für das Endoperoxid **97a** ebenfalls zu erwarten wären, nicht vom Rauschen im Spektrum unterschieden werden können. Dennoch kann von der Bildung des Endoperoxids **97a** ausgegangen werden. Ein Grund dafür ist die Beobachtung des Chinons **98a**. Denn die gemessenen Werte für die aromatischen Protonen bei 8,01 ppm und 8,48 ppm, die chemischen Verschiebungen der CH-Kohlenstoffe bei 133,4 ppm und 130,4 ppm und die chemische Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffs bei 179,6 ppm stimmen gut mit den berechneten Werten für die Verbindung **98a** überein.

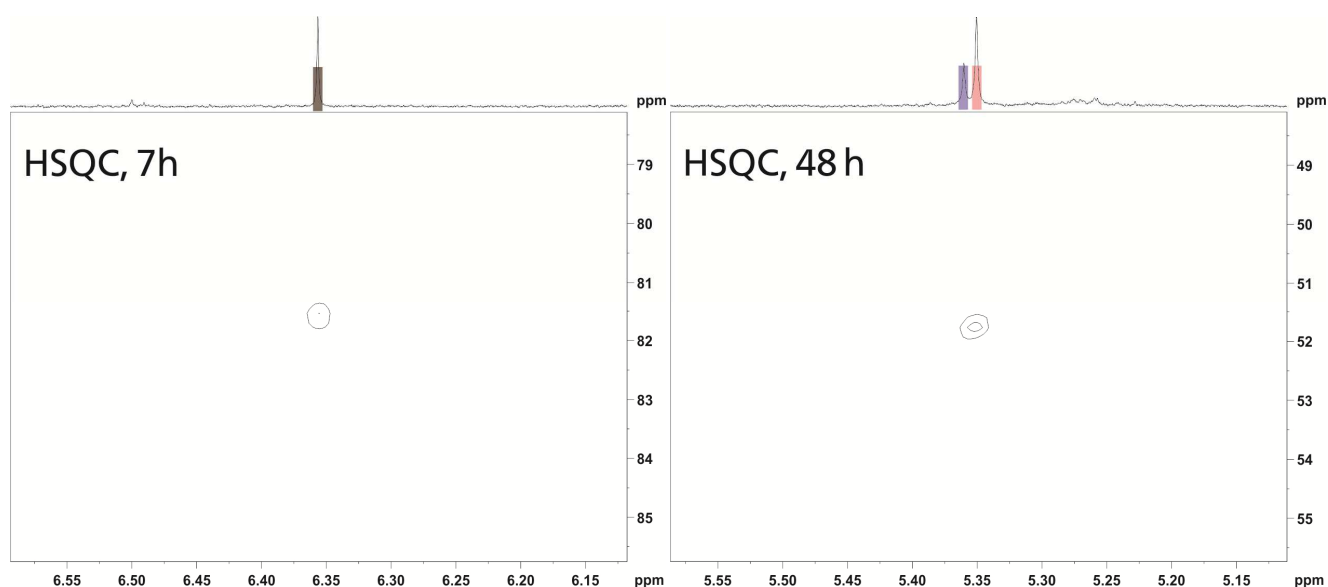


Abbildung 6.8: HSQC-Spektren in den Bereichen der Brückenkopf-atome des Peroxids **97a** (links) und der Dimere **99c/d** (rechts).

Daraus lässt sich schließen, dass die oxidative Zersetzung von Verbindung **44a** über das Endoperoxid **97a** zu dem Chinon **98a** deutlich langsamer erfolgt als die Photooxidation des 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalins **41a**. Somit schützen die Stickstoffatome effektiv die oxidationsempfindlichste Position. Da jedoch die oxidative Zersetzung deutlich langsamer erfolgt als bei **41a**, kommt es hier zusätzlich zur Bildung der Dimere **99c** und **99d**. Allerdings sollte auch die Dimerisierung von **44a** im Vergleich zu **41a** aufgrund des größeren HOMO/LUMO-Abstandes stärker gehemmt sein.

Tabelle 6.3: Die bei der Zersetzung von **44a** gemessenen und berechneten chemischen Verschiebungen der Brückenkopf-atome bzw. Carbonyl-Kohlenstoffatome.

Verbindung	¹ H [ppm]		¹³ C [ppm]	
	gemessen	berechnet ^[143]	gemessen	berechnet ^[143]
98a	6,36	5,08	81,5	81,5
98b	-	4,78	-	76,8
99a	-	-	179,6	174,9
99b	-	-		178,7
100a		4,23		48,7
100b		4,31		51,0
100c	5,35-5,36	4,88	51,8	54,0
100d	5,35-5,36	4,88	51,8	54,1
100e		4,53/4,68		49,8/54,0
100f		4,50/4,68		49,3/53,7

6.4 Fazit

Die Pyrazino[2,3-*b*]phenazine (**44**) stellen vor allem im Hinblick auf die Orbitalenergien und die gesteigerte Stabilität eine Verbesserung gegenüber den Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen dar. Die bestimmten LUMO-Energien konnten durch die zusätzlichen Stickstoffatome deutlich reduziert werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Stickstoffatome die oxidationsempfindlichste Position der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline effizient vor der Oxidation schützen, wodurch diese Verbindungen in Lösung deutlich stabiler sind.

Außerdem ist es ebenfalls möglich, eine Vergrößerung des π -Systems wie in Verbindung **45** vorzunehmen, sodass auch hier eine Vielzahl an möglichen Verbindungen zugänglich sein sollte.

Nachteilig erwies sich jedoch die im Vergleich zu den Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen (**41**) deutlich geringere Löslichkeit der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine. Zur Herstellung von höher konzentrierten Lösungen konnte nur Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel genutzt werden. Dieses besitzt jedoch den Nachteil, dass es aufgrund seines hohen Siedepunktes nur schwer wieder aus den Materialien entfernt werden kann und somit Probleme bei der Verarbeitung dieser Materialien aus Lösung bereitet.

Dennoch ist die Bestimmung der Transistoreigenschaften der Verbindungen **44** von Interesse. Sie ist deshalb Gegenstand aktueller Forschung in der Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften (TU Darmstadt).

Aus den Betrachtungen folgt, dass, wie in Kapitel 3 gefordert, durch die Erhöhung des Stickstoffanteils die Stabilität der Moleküle gesteigert werden konnte. Zudem konnte gezeigt werden, dass die LUMO-Energie durch die zusätzlichen Stickstoffatome herabgesetzt wird. Die Reduktion der LUMO-Energie reicht aber dennoch nicht aus, um die in Kapitel 3 geforderte LUMO-Energie von unter -4 eV zu erreichen. Diese muss also weiter reduziert werden.

Deshalb wird im Folgenden der Einfluss von elektronenziehenden Substituenten X am Acen-Rückgrat (Abbildung 3.2) auf die LUMO-Energie der funktionalen Binder untersucht.

7 Fluorierte Pyrazino[2,3-*b*]phenazine

Da durch den zusätzlichen Pyrazinring in den Pyrazino[2,3-*b*]phenazinen die LUMO-Energie zwar abgesenkt werden konnte, sie aber noch nicht ausreichend nah an der Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel liegt, ist es nötig, die LUMO-Energie durch das Anfügen elektronenziehender Substituenten weiter herabzusetzen. Dazu wurden Fluoratome an das Acen-Grundgerüst gefügt.

7.1 Retrosynthetische Betrachtung der fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazine

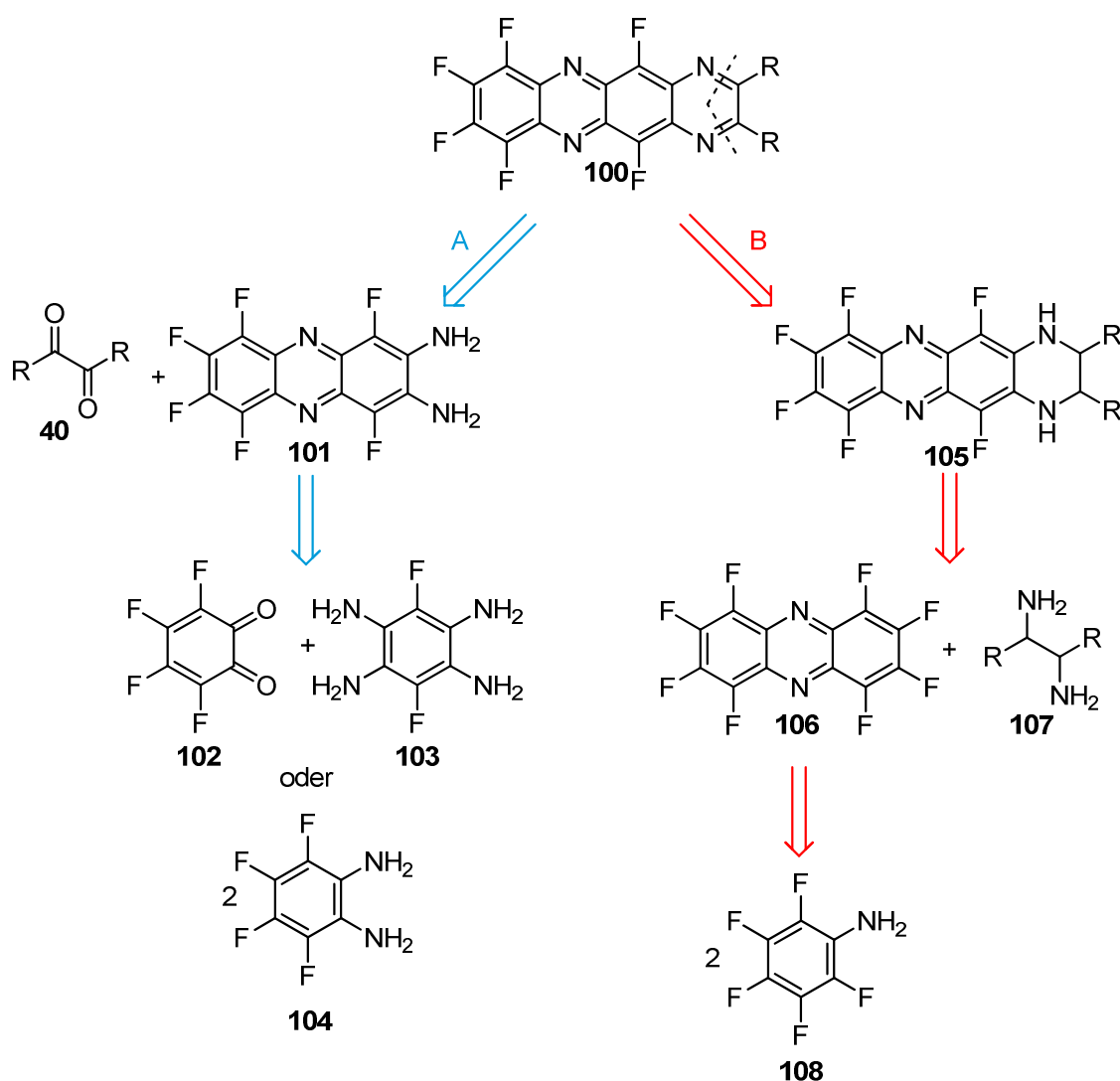
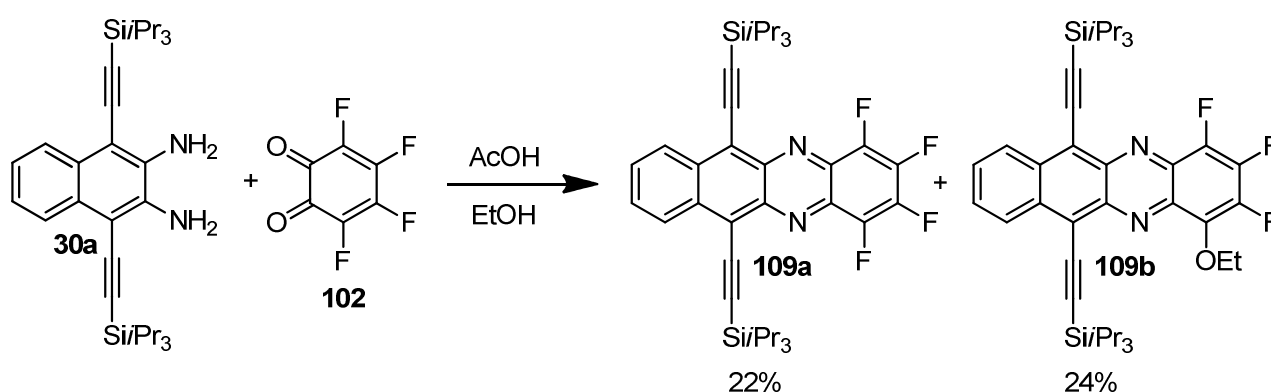


Abbildung 7.1: Retrosynthetische Reaktionsplanung zur Darstellung der fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **100**.

Die retrosynthetische Betrachtung entlang der Möglichkeit A (blauer Weg) basiert auf einer klassischen Synthesestrategie zur Darstellung von N-Heteroacenen: der Kondensation von Diamin **102** mit dem entsprechenden Diketon **40**. Da einige Diketone käuflich erwerblich sind, ist vor allem die synthetische Zugänglichkeit des fluorierten Diamins **101** von zentraler Bedeutung für diesen Synthesepfad. Dies könnte durch Spaltung der beiden Iminbindungen entweder auf das Keton **102** und das Tetraamin **103** oder auf 1,2-Diamino-3,4,5,6-tetrafluorbenzol (**104**) zurückgeführt werden. Somit könnte laut diesen Überlegungen das Diamin **101** beispielsweise durch eine Kondensationsreaktion zwischen **102** und **103** erhalten werden. Diese Strategie bietet jedoch einige Hürden. Zwar kann das Diketon **102** durch Oxidation von 1,2-Dihydroxytetrafluorbenzol dargestellt werden^[145], allerdings ist die Zugänglichkeit des Tetraamins **103** fraglich. Eine vierfache Nitrierung an einem derart deaktivierten aromatischen System mit anschließender Reduktion zur Amino-Gruppe ist voraussichtlich nicht möglich. Die Einführung der Amino-Gruppen könnte aber beispielsweise durch eine sequenzielle Nitrierung des Aromaten mit jeweils anschließender Reduktion zur Amino-Gruppe erfolgen. Allerdings könnten sich die sauren Reaktionsbedingungen, die für die in Weg A notwendige Kondensationsreaktion benötigt werden, als problematisch erweisen. Unter diesen Bedingungen kann es, wie Lindner et al.^[89] zeigten, zu Substitutionsreaktionen am aromatischen System kommen, bei denen die Fluoratome ausgetauscht werden.



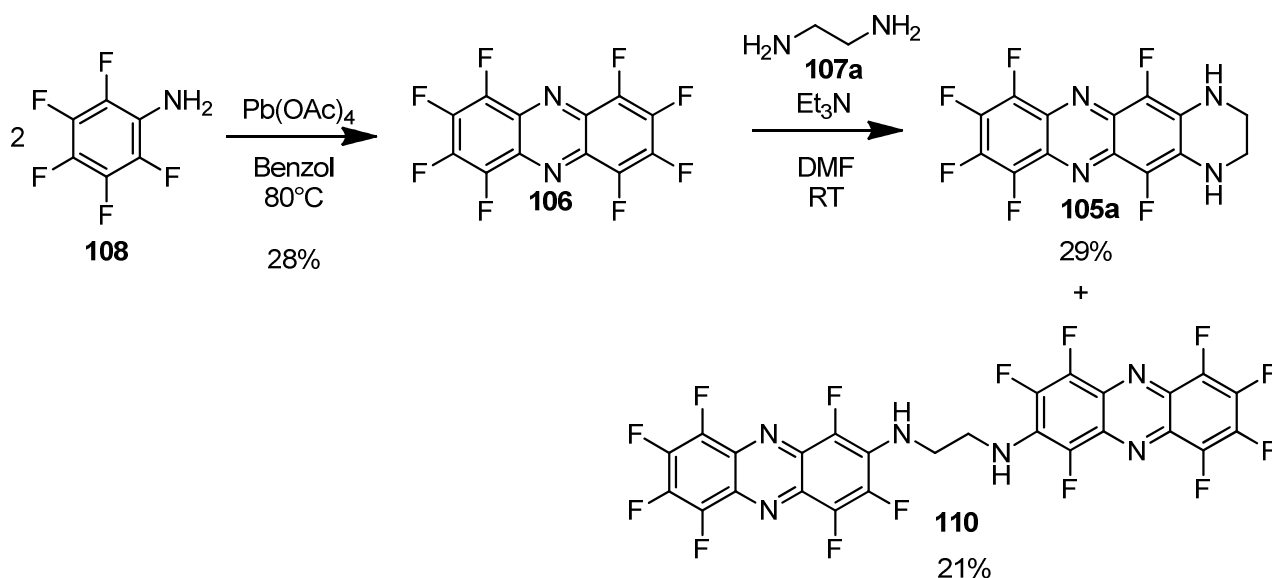
Schema 7.1: Synthese des fluorierten N-Heteroacens **109a** nach Lindner et al.^[89]. Aufgrund des Auftretens der nukleophilen Substitution der Fluoratome durch den Ethanolat-Rest können nur geringe Ausbeuten erhalten werden.

Diese Nebenproduktbildung führt zu massiven Ausbeuteverlusten und hat aufwendige Reinigungsprozeduren zur Folge. Deshalb erweist sich die Darstellung der fluorierten

N-Heteroacene über die klassische Kondensationsmethode als unattraktiv und wurde in dieser Dissertation nicht weiter verfolgt.

Die Darstellung der fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazine **100** über Weg B (rote Pfeile) erscheint deswegen deutlich attraktiver. Ausgehend von Pentafluor-anilin (**108**) ist Oktafluorphenazin (**106**) nach Birchall et al.^[146] in 28%iger Ausbeute zugänglich. Dieses fällt jedoch nur als Nebenprodukt an und muss durch Säulenchromatographie in Benzol gereinigt werden.

Laut der Literatur kann dann die Vorläuferverbindung **105a** durch eine nukleophile aromatische Substitution an Oktafluorphenazin **106**, wie in Schema 7.2 aufgeführt, hergestellt werden. Jedoch bildet sich unter den von Matsui et al.^[147] gewählten Reaktionsbedingungen das Zyklisierungsprodukt **105a** nur mit einer Ausbeute von 29%. Da sich bei dieser Reaktion auch erhebliche Mengen an Verbindung **110** bilden, ist zudem eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes nötig.

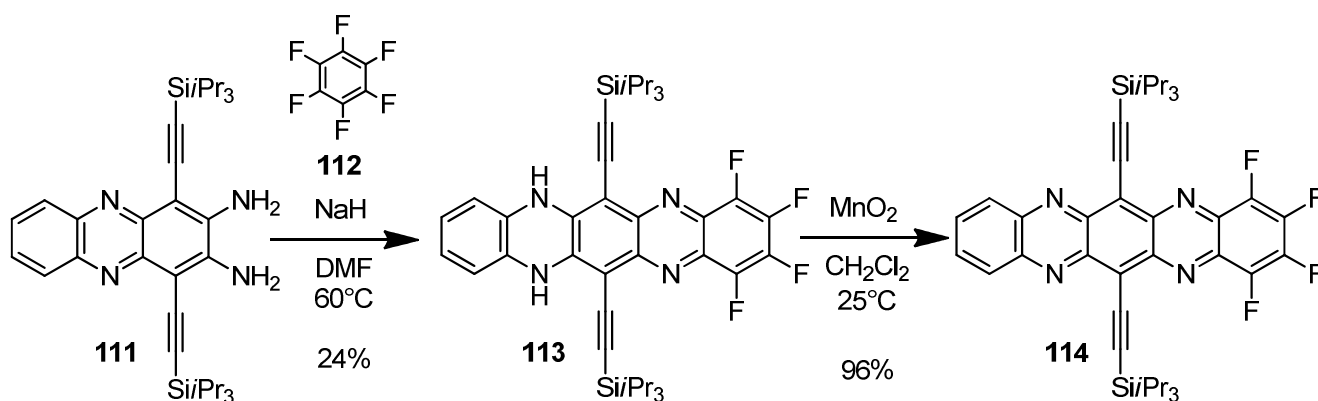


Schema 7.2: Literaturbekannte Reaktionen^[147], die zur Synthese der fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazine verwendet werden können.

Die Oxidation der Verbindungen **105** zu den Zielverbindungen **100** ist für diese Verbindungsklasse nicht literaturbekannt.

Allerdings wurde zeitgleich zu dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe von U. Bunz eine Synthese von Tetraazaaceninen entwickelt, deren Vorläuferverbindung ebenfalls durch nukleophile aromatische Substitution hergestellt werden können^[148]. Die Reaktion zu den Vorläuferverbindungen wird unter Schutzgas durchgeführt und als Base wird Natriumhydrid

verwendet. Außerdem sind die Ausbeuten der auf diesem Wege hergestellten Vorläuferverbindungen mäßig, da es durch das gebildete HF zu Nebenreaktionen kommt. Dadurch müssen die Produkte der nukleophilen aromatischen Substitution säulenchromatographisch gereinigt werden. Die Oxidation zu den vollständig konjugierten Derivaten durch MnO_2 gelingt nach Bunz et al. nur in einem Fall (Schema 7.3). Zudem ist die nukleophile aromatische Substitution auf das Diamin **111** beschränkt^[148], weshalb durch die von Bunz et al. entwickelte Vorschrift keine Tetracen-Derivate zugänglich sind.



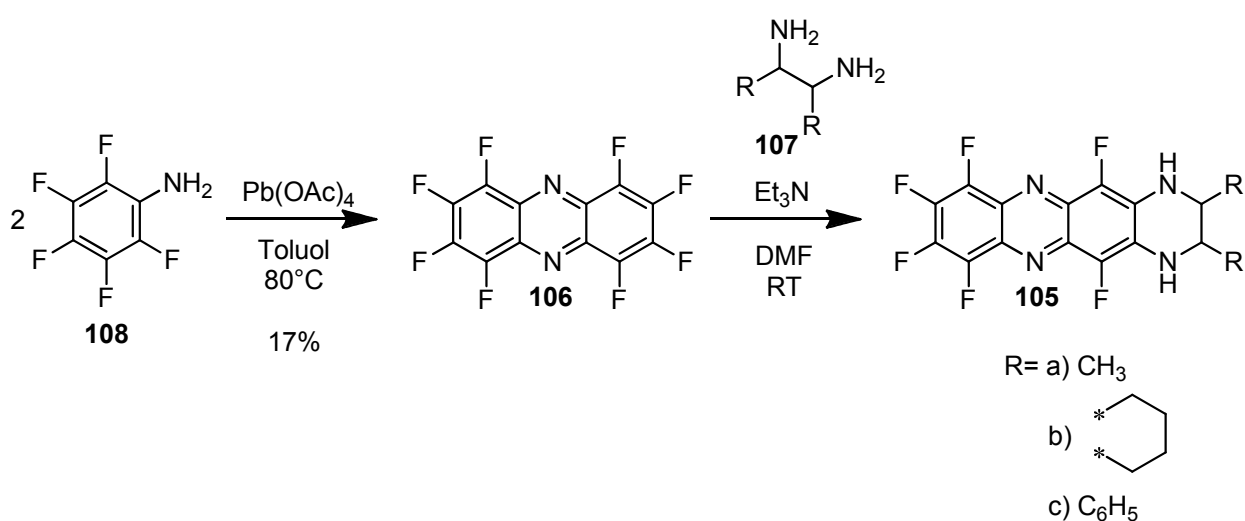
Schema 7.3: Darstellung von fluorierten Tetraazaacenen durch nukleophile aromatische Substitution nach Bunz et al.^[148].

7.2 Synthese der fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazine

Ausgehend von Pentafluoranilin (**108**) wurde Oktafluorphenazin (**106**) in Anlehnung an die Vorschrift von Birchall et al.^[146] dargestellt. Allerdings wurde im Gegensatz zur Literaturvorschrift aufgrund der Giftigkeit von Benzol, Toluol als Lösungsmittel verwendet. Zudem wurde vor der säulenchromatographischen Reinigung ein Teil des unerwünschten Azofarbstoffs, der ebenfalls bei der Reaktion gebildet wird, durch Waschen des Rohproduktes mit *n*-Hexan entfernt. Danach erfolgte die Säulenchromatographie im Gegensatz zu der Vorschrift von Birchall et al.^[146] auch nicht mit Benzol als Laufmittel, sondern es wurde ein Gemisch aus Cyclohexan und Toluol im Verhältnis 1:1 verwendet. Auf diese Weise konnte Oktafluorphenazin (**106**) zwar in einer etwas geringeren Ausbeute als in der Literatur^[146] angegeben erhalten werden, dafür war es aber möglich, auf Benzol als Lösungs- und Laufmittel zu verzichten.

Wie bereits zuvor diskutiert, kann bei der Zyklisierungsreaktion neben dem gewünschten intramolekularen Zyklisierungsprodukt **105a** auch das intermolekulare Substitutionsprodukt

110 gebildet werden. Um diese ungewollte Nebenreaktion zu vermeiden, mussten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die die Bildung dieses Produktes umgehen und gleichzeitig das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute liefern. Deshalb wurde ein Äquivalent des Octafluorphenazins (**106**) mit einem Äquivalent des Diamins **107a-c** in DMF bei Raumtemperatur umgesetzt. Als Base wurde ebenfalls ein Äquivalent Triethylamin verwendet. Entscheidend ist hierbei, dass die Konzentration der Reaktanden um fast 50% reduziert wurde. Dies führte dazu, dass fast ausschließlich die gewünschten Produkte **105a-c** gebildet wurden. Dadurch konnte die Ausbeute an **105a** auf 80% gesteigert werden. Ein weiterer Vorteil war auch, dass die Produkte **105b** und **105c** im Laufe der Reaktion ausfielen und somit einfach von der Reaktionsmischung abgetrennt werden konnten. So konnte das reine Produkt **105b** mit einer Ausbeute von 49% und das Produkt **105c** sogar mit einer Ausbeute von 94% erhalten werden. Aufgrund der Unterdrückung der Nebenproduktbildung konnte zudem auf die aufwendige Reinigung durch Säulenchromatographie verzichtet werden.



Schema 7.4: Synthese der Tetrahydro-Derivate **105a-c**.

Der Erfolg der nukleophilen Substitution ist in Abbildung 7.2 anhand der ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren von Verbindung **105c** gezeigt. Das ¹⁹F-Spektrum weist ein Singulett und zwei Dubletts auf, das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Signale für die Protonen der Phenylsubstituenten sowie die für die NH- und CH-Protonen (2/3).

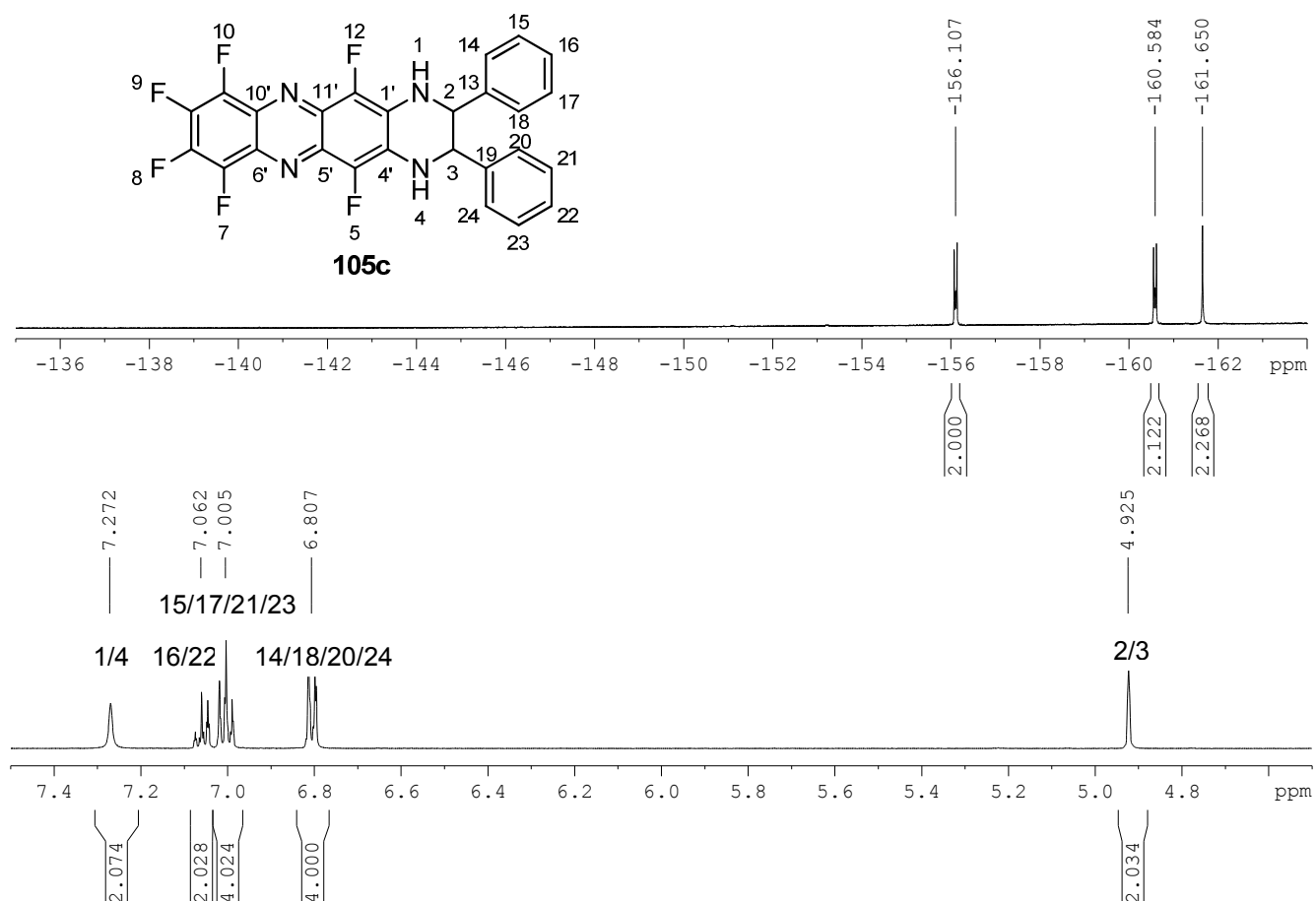
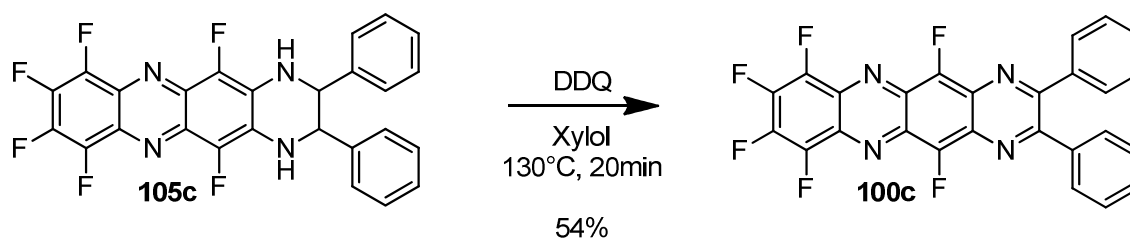


Abbildung 7.2: Ausschnitt der ¹⁹F- (oben) und ¹H-NMR-Spektren (unten) in THF-d₈ von **106c**.

Da sich bereits in den Studien zu den Naphtho[2,3-*g*]chinoxalinen (**41**) und Pyrazino[2,3-*b*]phenazinen (**44**) gezeigt hat, dass die Phenylsubstituenten im Hinblick auf die Löslichkeit und die LUMO-Energie vorteilhaft sind, wurde die Oxidation der Verbindungen **105** auf das Phenyl-Derivat **105c** optimiert, da sie am vielversprechendsten sein sollte. Die Oxidation erfolgte mit dem Oxidationsmittel 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) im Lösungsmittel Xylol.



Schema 7.5: Oxidation von **105c** zu **100c** mit den optimierten Reaktionsbedingungen.

Bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden sowohl der Einfluss der Temperatur und der Oxidationsmittelmenge als auch der Einfluss der Reaktionszeit untersucht. Diese sind in Abbildung 7.3 graphisch dargestellt. Wie sich an den drei Graphen ablesen lässt, sind für die Darstellung von Verbindung **105c** eine Reaktionstemperatur von 130°C, 10 Äquivalente DDQ und eine Reaktionszeit zwischen 15 und 20 Minuten optimal. Mit diesen Reaktionsbedingungen konnten reproduzierbar Ausbeuten von 47 - 54% erreicht werden. Dabei kann festgestellt werden, dass vor allem die Reaktionsdauer einen großen Einfluss auf die Ausbeute an **100c** besitzt. Wird diese zu lang gewählt (>60 Minuten), so kann kein Produkt mehr isoliert werden.

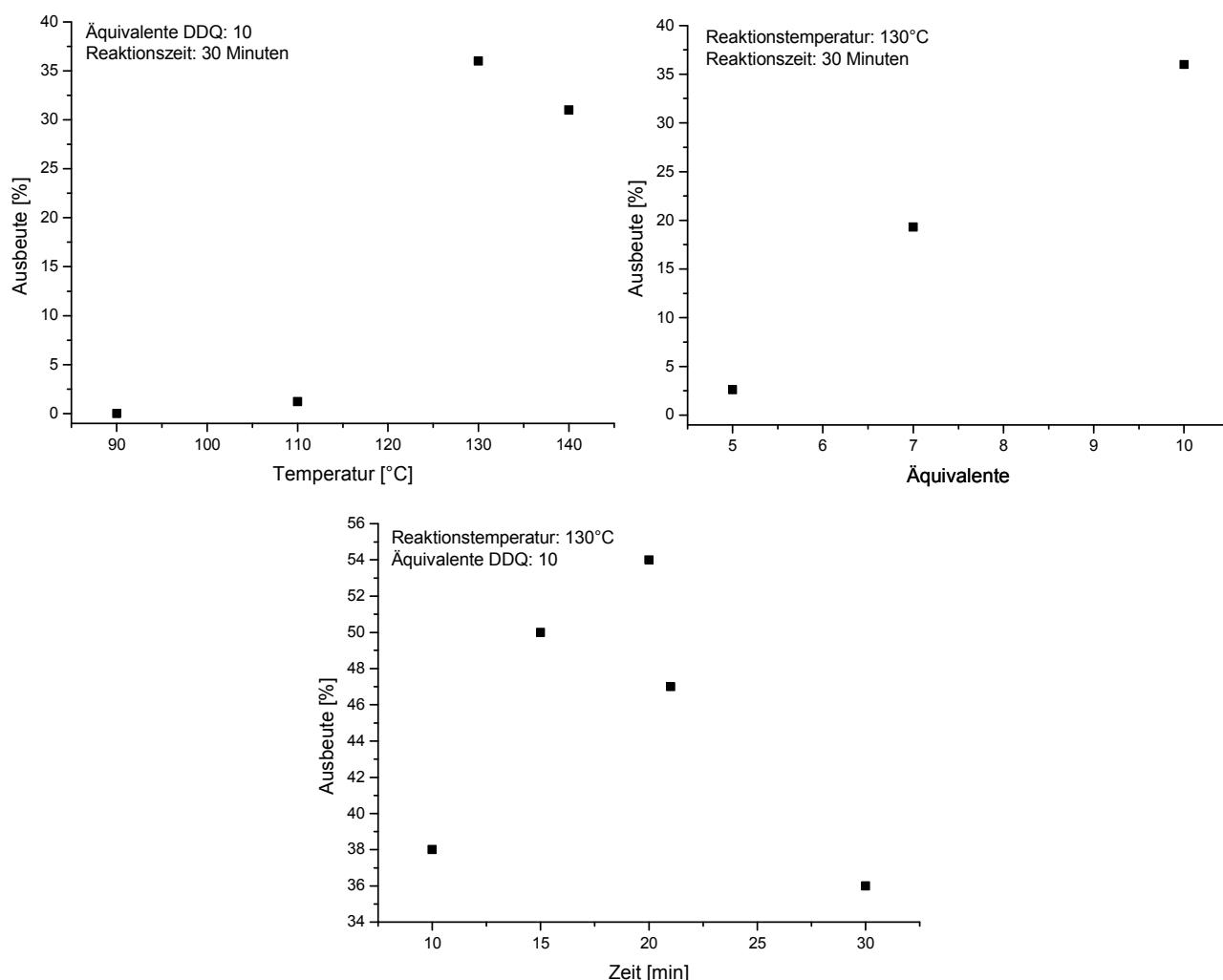


Abbildung 7.3: Einfluss der Reaktionstemperatur, der Anzahl an Äquivalenten DDQ und der Reaktionszeit auf die Ausbeute an **100c**.

Die erfolgreiche Darstellung des Diphenyl-Derivates **100c** zeigt sich beispielsweise in den ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren. Durch die Rearomatisierung kommt es zu einer deutlichen Entschirmung der Fluoratome 5/12 (Singulett bei -135,95 ppm) und auch der Protonen 14/18/20/24 (Dublett bei 7,61 ppm).

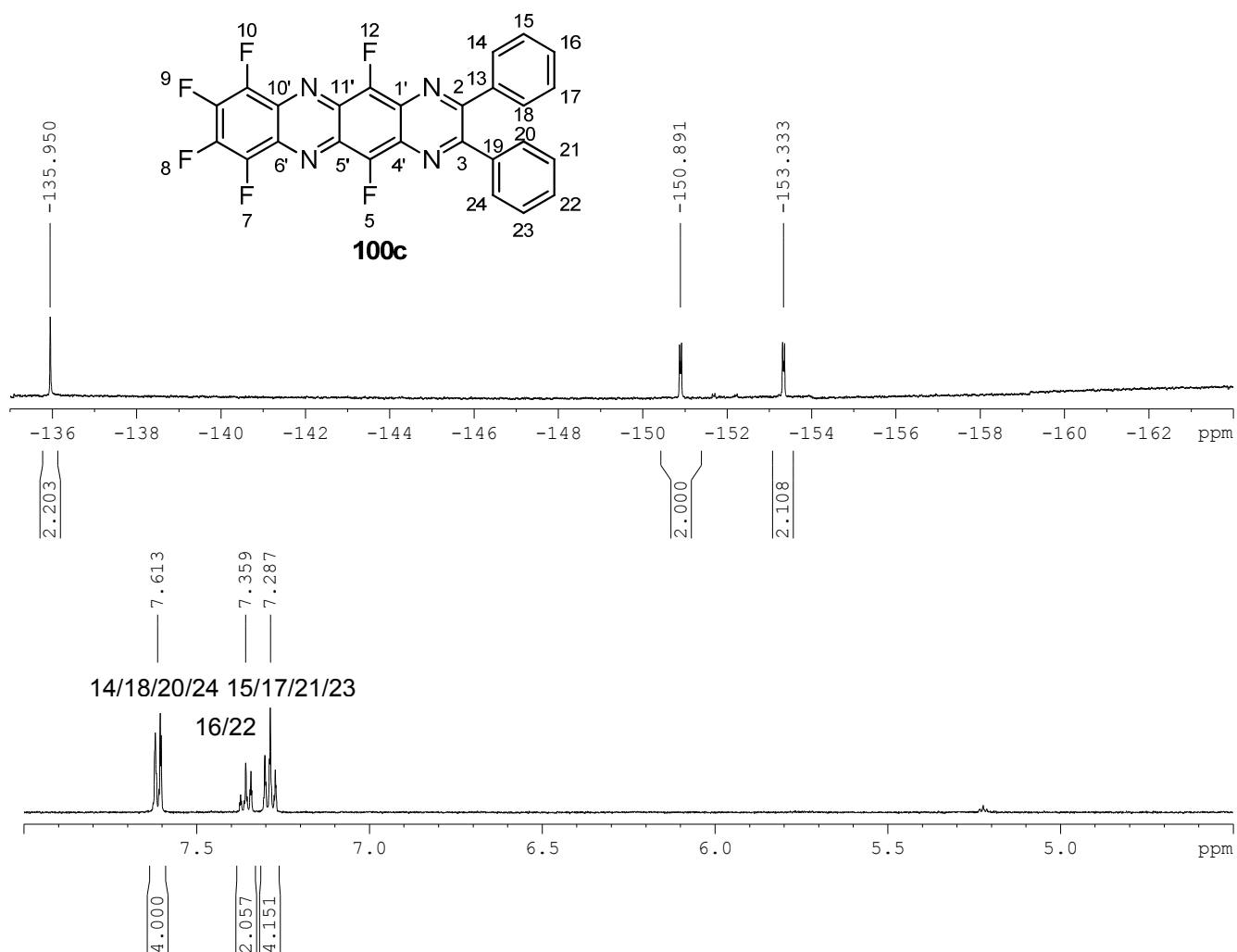


Abbildung 7.4: Ausschnitt der ^{19}F - (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) von **100c** in THF-d_8 .

5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) konnte bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Temperatur von 215°C mit einer Ausbeute von 85% sublimiert werden. Dabei wächst 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) als rote Nadeln auf dem Kühlfinger auf (Abbildung 7.5).



Abbildung 7.5: Sublimation von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**).

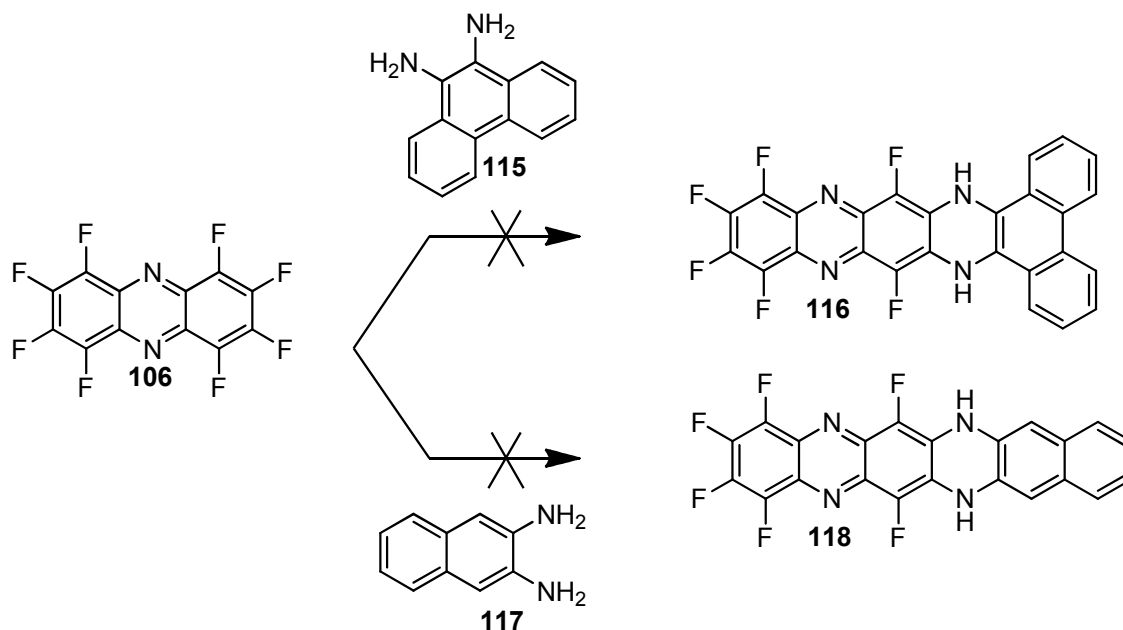
Zudem zeigte 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) in der TGA-Untersuchung eine hohe thermische Stabilität. Hier erfolgte die Zersetzung erst bei ca. 300°C. Die gesamte Messung befindet sich im Anhang zu dieser Arbeit.

Die Oxidation der Verbindungen **105a/b** mit DDQ unter den auf 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) optimierten Bedingungen gestaltete sich jedoch schwierig. **105b** konnte selbst durch Erhöhung der Reaktionszeit auf zwei bzw. 18 Stunden nicht zu dem vollständig konjugierten Produkt umgesetzt werden. Hier wurde das Edukt in allen Fällen fast vollständig zurückgewonnen. Bei der Oxidation von **105a** konnten geringe Mengen des gewünschten Produktes **100a** nach säulenchromatographischer Reinigung in Essigsäureethylester erhalten werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass es sich bei dem Hauptbestandteil des Rohproduktes um das Edukt **105a** handelte. Dies zeigt, dass die Oxidation der bereits recht elektronenarmen Verbindungen **105a/b** sehr schwierig ist.

Dennoch ist es im Rahmen dieser Dissertation gelungen, das vollständig konjugierte Derivat **100c** in hoher Reinheit herzustellen. Dabei kann auch beim Oxidationsschritt auf aufwendige Reinigungsschritte verzichtet werden, da die bei der Reaktion gebildeten Verunreinigungen, wie das Hydrochinon-Koppelprodukt, einfach durch Waschen mit Essigester und heißem THF entfernt werden konnten. Zudem besitzt diese Verbindung im Vergleich zu der von Bunz et al.^[148] publizierten Verbindung **114** einen deutlich höheren Fluorierungsgrad.

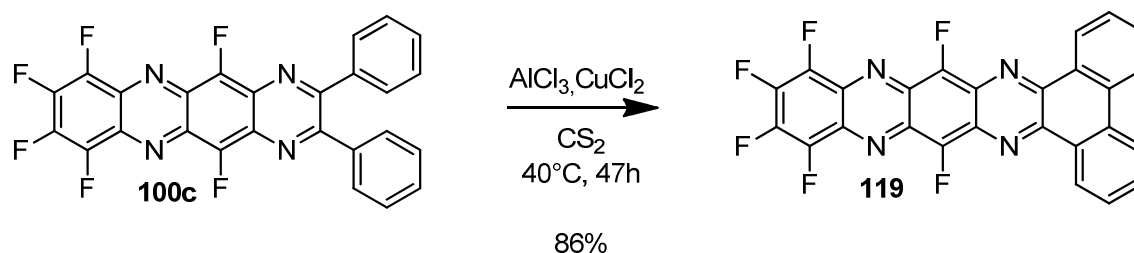
Weiterhin wurde auch die Möglichkeit zur Vergrößerung des π -Systems untersucht. Dazu wurden zuerst die in Schema 7.6 aufgeführten Diamine **115** und **117** in der nukleophilen Substitutionsreaktion mit Octafluorphenazin (**106**) umgesetzt. Allerdings erfolgte in allen

Fällen nicht die gewünschte Substitution, sondern die Edukte konnten zurückgewonnen werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Nukleophilie der aromatischen Amine nicht ausreicht, um die Substitution durchzuführen.



Schema 7.6: Untersuchte aromatische Substitutionen an **106** mit den aromatischen Diaminen **115** und **117**. Die Nukleophilie der aromatischen Diamine ist nicht ausreichend, weshalb keine Reaktion zwischen den Edukten erfolgte und nur die Edukte bei der Reaktion zurückgewonnen werden konnten.

Um dennoch eine Vergrößerung des konjugierten π -Systems zu erreichen, wurde 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) einer intramolekularen Scholl-Reaktion^[149] unterzogen. Dazu wurde ein Äquivalent **100c** mit 12 Äquivalenten AlCl_3 und 12 Äquivalenten CuCl_2 in CS_2 umgesetzt (Schema 7.7). Nach der Aufarbeitung wurde ein schwarzes Rohprodukt mit einer Ausbeute von 86% erhalten. Dieses wurde dreimal mit heißem THF gewaschen, um Reste des Eduktes **100c** zu entfernen. Da das Reaktionsprodukt unlöslich ist, musste der Reaktionserfolg mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht werden. Im Massenspektrum zeigt sich der Molekülpeak bei $m/z = 490$ als Basispeak. Allerdings ist auch noch eine Verunreinigung durch das Edukt **100c** bei $m/z = 492$ vorhanden. Da das Massenspektrum von reinem **100c** selbst keinen Peak bei $m/z = 490$ aufweist und der Basispeak des Massenspektrums von **100c** bei $m/z = 286$ liegt, kann von der erfolgreichen Synthese von **119** ausgegangen werden.



Schema 7.7: Darstellung des fluorierten Derivates **119** durch die intramolekulare Scholl-Reaktion.

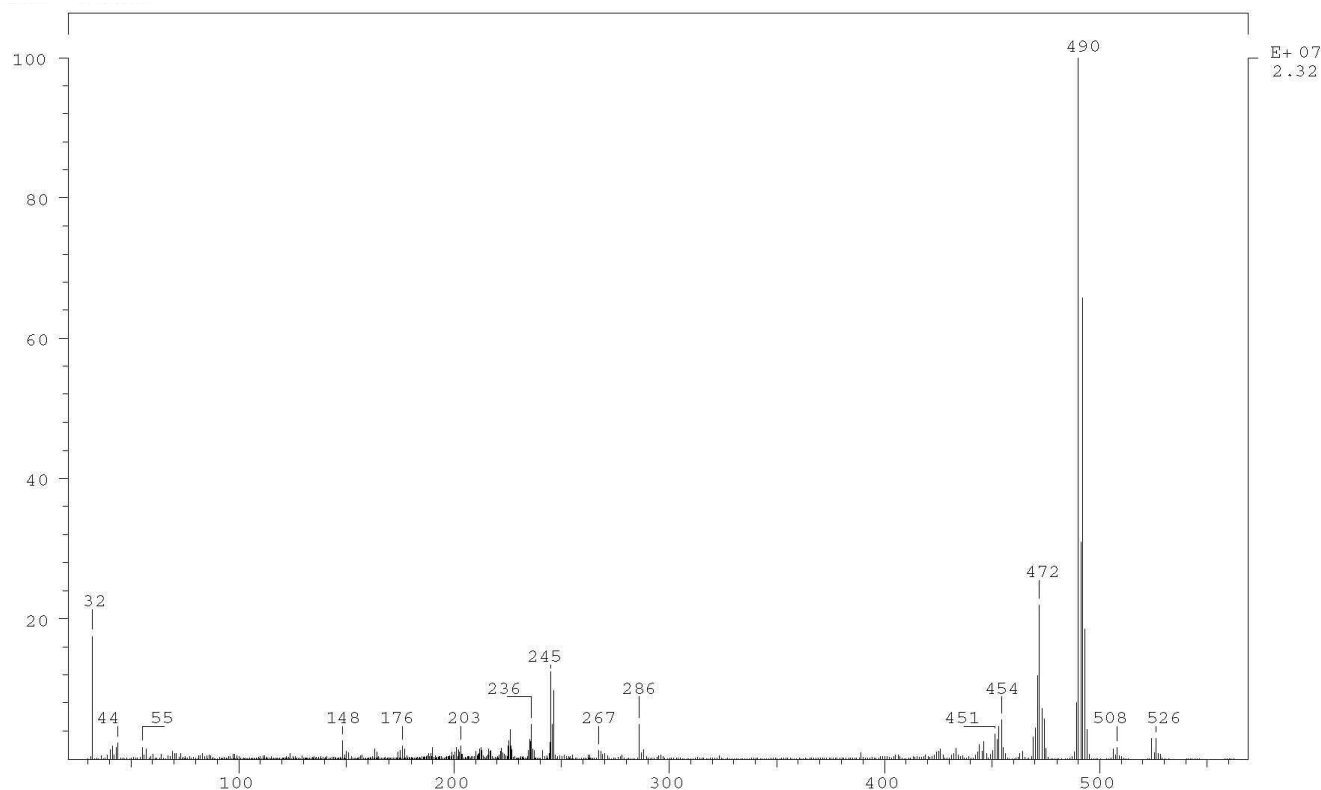


Abbildung 7.6: EI-Massenspektrum von Verbindung **119**.

7.3 HOMO/LUMO-Energien von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]-phenazin (**100c**)

Die Bestimmung der Orbitalenergien von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) erfolgte mit Hilfe der Cyclovoltammetrie und der UV-VIS-Spektroskopie (Abbildung 7.7). Die Cyclovoltammetrie wurde unter den in Kapitel 5.5 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Aus dem erhaltenen Cyclovoltammogramm konnte die LUMO-Energie mit -4,12 eV bestimmt werden. Die HOMO-Energie wurde mit Hilfe der

optischen Bandlücke, die aus dem UV-VIS-Spektrum erhalten wurde, bestimmt. Sie betrug 2,11 eV. Daraus ergibt sich eine HOMO-Energie von -6,23 eV.

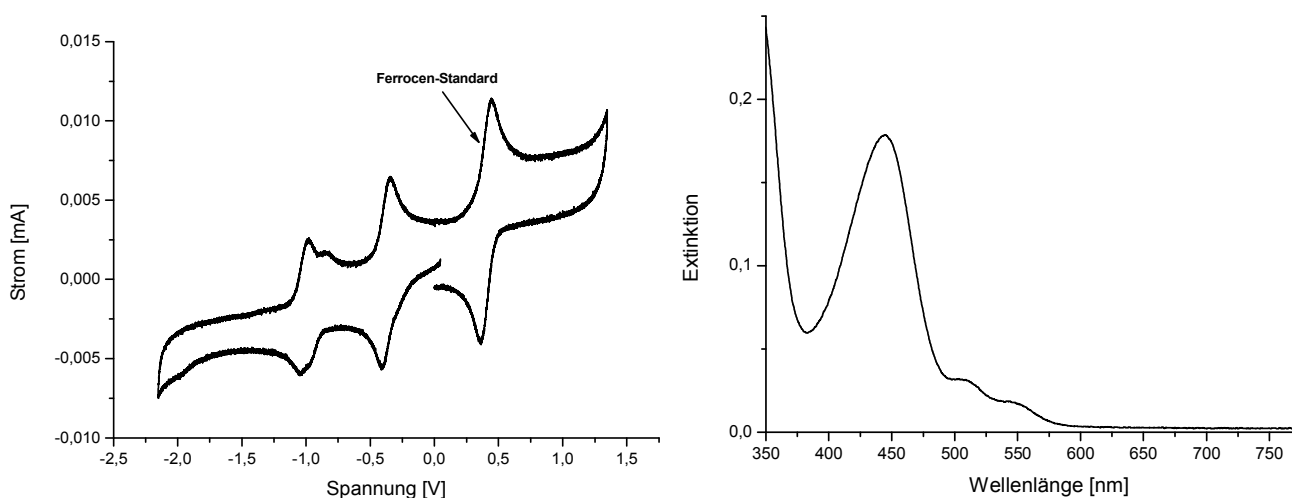


Abbildung 7.7: Links: Cyclovoltammetrie-Messung von **100c**. Für die Messung wurde eine 0,1M Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorphosphat-Lösung in abs. THF verwendet. Rechts: UV-VIS-Messung einer 0,01 mmol/L Lösung von **100c** in THF.

7.4 Transistoreigenschaften von **100c**

Um die halbleitenden Eigenschaften von **100c** zu untersuchen, wurde diese Verbindung in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften (TU-Darmstadt) als halbleitende Schicht in einem bottom-gate-top-contact Transistor eingesetzt. Der Aufbau dieses Transistors ist in Abbildung 7.8 zu sehen. 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) wurde mit einer Verdampfungsrate von 1 Å pro Sekunde auf das Dielektrikum PMMA aufgedampft. Die durch das Aufdampfen erhaltene Schichtdicke betrug 50 nm. Anschließend wurden in einem weiteren Schritt die Source- und die Drain-Elektroden auf die Struktur gedampft und danach das Bauteil unter Stickstoffatmosphäre bei 100°C für zehn Minuten ausgeheizt.

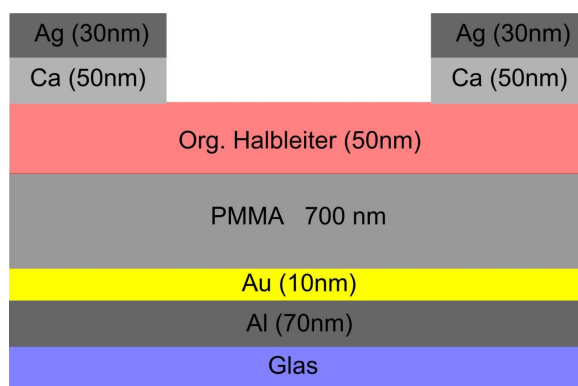


Abbildung 7.8: Transistoraufbau, bei dem 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) als Halbleiter eingesetzt wurde.

Aus den Ausgangs- und Transferkennlinien (Abbildung 7.9) kann abgeleitet werden, dass das Material **100c** n-halbleitende Eigenschaften besitzt. Die bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeit belief sich auf $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Die Schwellenspannung U_{th} lag bei 21,6 V und das An/Aus-Verhältnis belief sich auf 1786^[121].

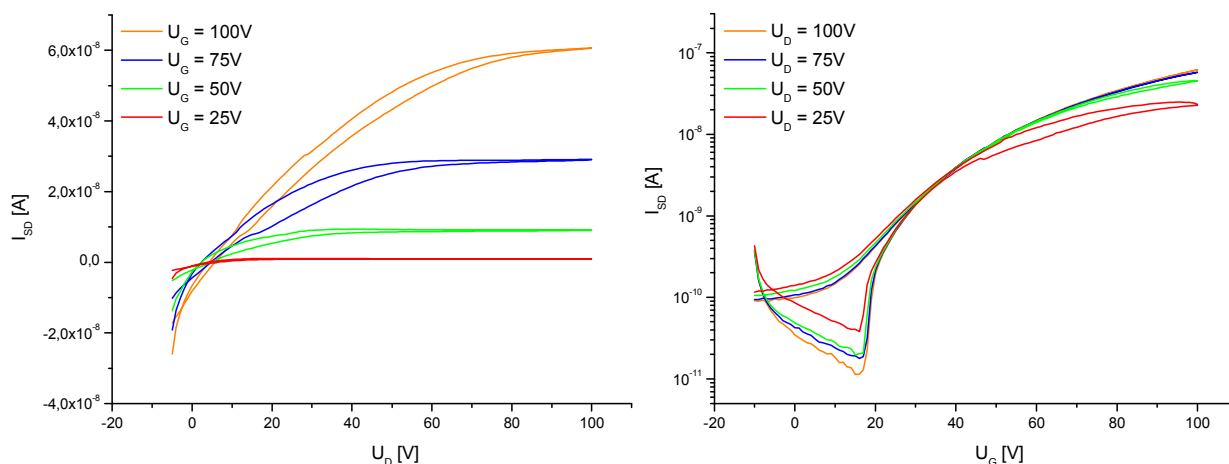


Abbildung 7.9: Ausgangs- und Transferkennlinie von dem Transistor mit 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) als Halbleiter^[121].

7.4.1 Kristallstruktur von **100c**

Wie bereits in vorherigen Kapiteln diskutiert wurde, spielt die Kristallstruktur eine wichtige Rolle für die Transistorleistung eines organischen Materials. Deshalb wird im Folgenden diese näher untersucht.

5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten enthalten und sie besitzt die in Tabelle 7.1 aufgeführten Gitterparameter.

Tabelle 7.1: Gitterparameter der Festkörperstruktur von **100c**.

Achsen		Winkel	
a	5,8487(3) Å	α	84,891(4)°
b	10,6471(5) Å	β	84,039(4)°
c	15,9139(8) Å	γ	83,306(4)°

Die Phenylsubstituenten der in der Elementarzelle befindlichen Moleküle zeigen auf unterschiedliche Seiten. Die Moleküle bilden Stapel (Abbildung 7.10 unten) innerhalb derer der intermolekulare Abstand 5,75 Å beträgt. Der Abstand zu den Molekülen des nächsten Stapels beträgt dagegen nur 3,65 Å (Abbildung 7.11 links). Außerdem weisen die Moleküle die für organische Halbleiter vorteilhafte ziegelsteinmauerartige Festkörperstruktur auf (Abbildung 7.11 rechts).

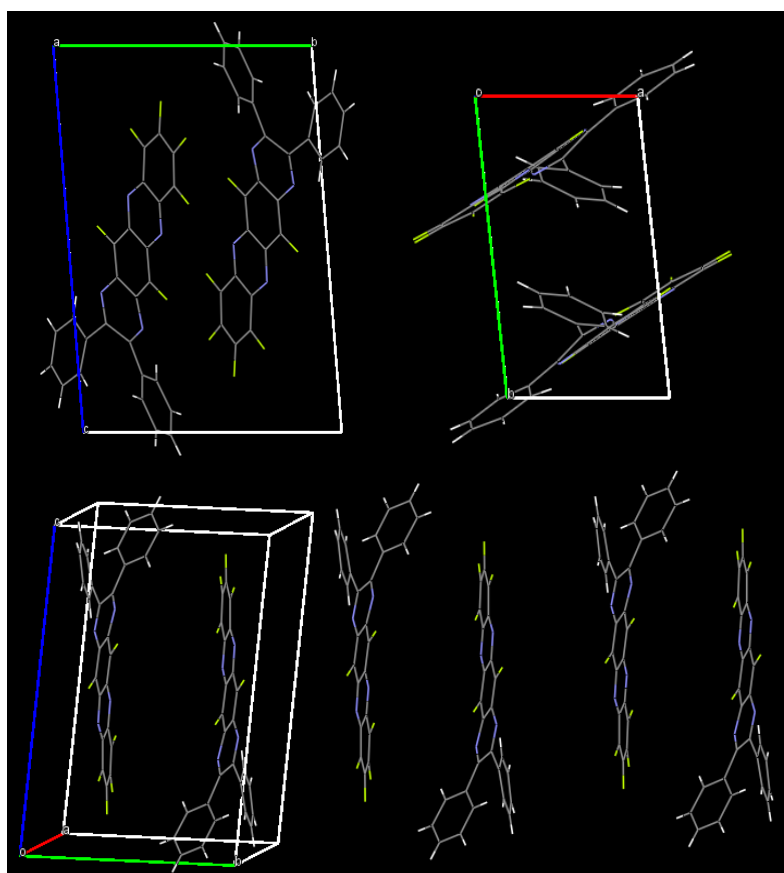


Abbildung 7.10: Oben links: Elementarzelle mit Blick entlang der Achse a aufgetragen. Oben rechts: Elementarzelle mit Blick entlang der Achse b aufgetragen. Unten: die Moleküle bilden Stapel, in denen die Phenylsubstituenten abwechselnd auf unterschiedliche Seiten weisen.

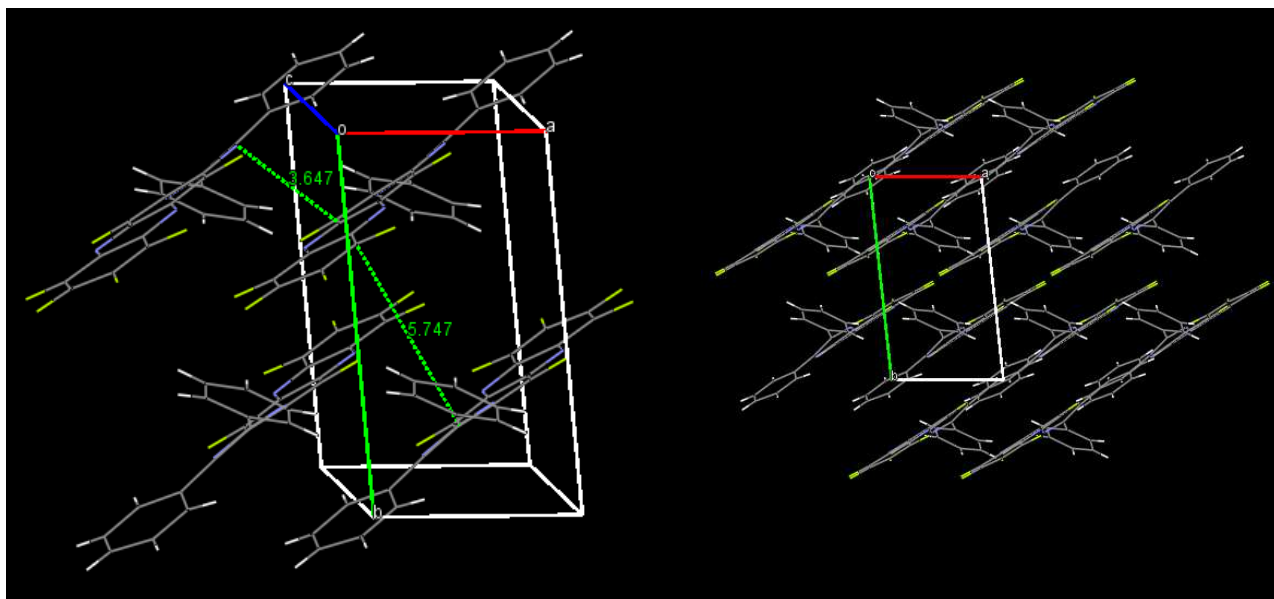


Abbildung 7.11: Links: Abstände zwischen den Molekülen innerhalb eines Stapels und zwischen den Molekülen zweier verschiedener Stapel. Rechts: Ziegelsteinmauerartige Anordnung der Moleküle im Festkörper.

7.5 Kompatibilität von 100c mit ZnO-Nanopartikeln

Da ZnO-Nanopartikel auch als Katalysator zur Zersetzung organischer Moleküle, wie Chloroform, verwendet werden, ist es nötig zu überprüfen, ob die Partikel auch zu einer Zersetzung des fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazins **100c** führt. Dazu wurde 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) in Chloroform gelöst und mit den in Chloroform dispergierten ZnO-Nanopartikeln versetzt. Um auszuschließen, dass es zu einer lichtinitiierten Zersetzung von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) kommt, wurde die Mischung unter Lichtausschluss 11 Tage lang gerührt. Danach wurden die Partikel von der Lösung abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene rote Rückstand wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Das Ergebnis wird in Abbildung 7.12 anhand der ^1H -NMR-Spektren vor und nach dem Einwirken der Partikel gezeigt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nahezu keine Veränderung. Daraus kann abgeleitet werden, dass es nicht oder nur sehr langsam zu einer Zersetzung des 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) durch die Partikel kommt. Somit sollte 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) gemeinsam im Transistor eingesetzt werden können.

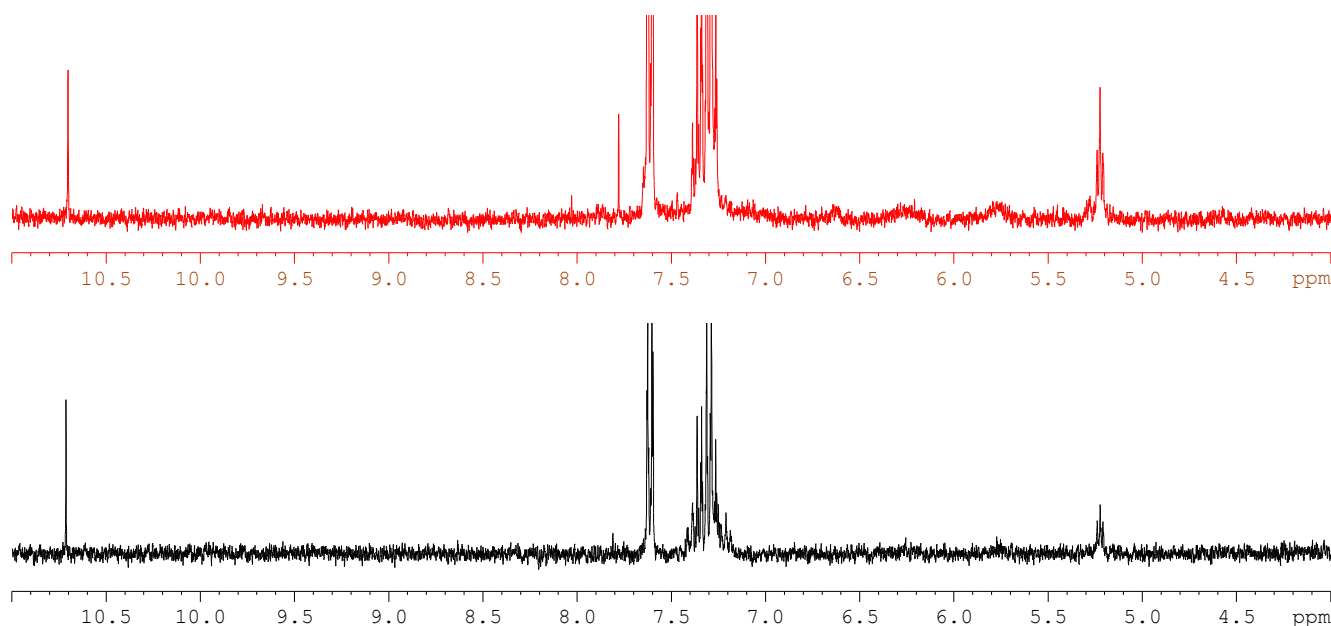


Abbildung 7.12: ^1H -NMR-Spektrum vor (schwarz) und nach (rot) dem Rühren von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) mit den ZnO-Nanopartikeln. Diese scheinen keinen negativen Einfluss auf 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) zu besitzen.

7.6 Fazit

Es ist gelungen, die nukleophile Substitutionsreaktion zwischen Oktafluorphenazin (**1076**) und den primären Diaminen **107a-c** dahingehend zu optimieren, dass hauptsächlich die gewünschten intramolekularen Reaktionsprodukte der Zyklisierung **105a-c** in hoher Reinheit gebildet wurden. Dadurch konnte die Reinigung der Produkte **105a-c** einfach durch Umkristallisieren erfolgen, weshalb auf aufwendigere Methoden verzichtet werden konnte. Die Oxidation zur Zielverbindung wurde auf das Phenylderivat **105c** optimiert, sodass nach der Oxidation mit DDQ **100c** mit einer Ausbeute von bis zu 54% erhalten werden konnte. Somit ist es gelungen, mit 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) eine Verbindung herzustellen, die im Vergleich zu den von Bunz et al.^[148] entwickelten Verbindungen einen deutlich höheren Fluorierungsgrad besitzt.

5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) ist ein in THF, Chloroform und Dichlormethan löslicher organischer n-Halbleiter mit einer LUMO-Energie von -4,12 eV. Außerdem weist 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) eine hohe thermische Stabilität mit einer Zersetzungstemperatur von über 300°C auf. Zudem zeigte die Kristallstruktur, dass 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-

b]phenazin (**100c**) Molekülstapel bildet, in denen jedoch der intermolekulare Abstand innerhalb der Molekülstapel mit 5,75 Å recht groß erscheint. Allerdings konnte festgestellt werden, dass die Moleküle die für organische Halbleiter vorteilhafte ziegelsteinmauerartige Struktur ausbilden und der intermolekulare Abstand zwischen zwei Molekülstapeln nur 3,65 Å beträgt. Zudem zeigte sich, dass 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) chemisch stabil gegenüber den ZnO-Nanopartikeln ist. Somit erfüllt 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) die in Kapitel 3 genannten Voraussetzungen, um als funktionaler Binder in ZnO-Nanopartikel-Transistoren eingesetzt werden zu können.

Außerdem zählt 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) zu den wenigen fluorierten Stickstoffheteroacenen, die im Transistor n-halbleitende Eigenschaften besitzen (vergleiche Kapitel 2.3.2.2).

8 Infiltrationsversuche an ZnO-Nanopartikel-Transistoren

Zur Überprüfung, ob 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) die Transistorperformance der ZnO-Nanopartikel beeinflusst, wurden Infiltrationsversuche in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften (TU-Darmstadt) durchgeführt.

Die ZnO-Nanopartikel-Dispersionen in Methanol bzw. Wasser wurden dazu auf Substrate des Fraunhofer-Instituts IPMS mit bottom-gate-Struktur durch Spin-Coating aufgebracht und anschließend bei 250°C in Stickstoffatmosphäre zehn Minuten lang ausgeheizt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Anschließend wurde eine Lösung aus ca. 1 mg/mL von **100c** in Chloroform aufgetropft. Dieser Vorgang wurde zwei weitere Male wiederholt. Zusätzlich wurde eine Blindprobe hergestellt, bei der auf die ZnO-Nanopartikel-Schicht reines Chloroform der gleichen Menge dreimal aufgetropft wurde. Anschließend wurden die infiltrierten Bauteile sowie die Blindprobe bei 150°C zehn Minuten lang in Stickstoffatmosphäre ausgeheizt.

Wie der Vergleich der Kennlinien der gemessenen TFTs vor und nach der Infiltration zeigt, können durch den Infiltrationsprozess die Eigenschaften des TFTs beeinflusst werden. Dabei ist positiv zu bewerten, dass es sowohl mit Chloroform als auch mit der Lösung von **100c** zu einer Verschiebung der Schwellspannung U_{th} in Richtung 0 V kommt. Dies gilt sowohl für die aus der wässrigen als auch für die aus der methanolischen Dispersion hergestellten ZnO-Schichten. Im Gegensatz zu der Infiltration mit reinem Chloroform kommt es aber bei der Infiltration mit der Lösung von **100c** nicht zu dem starken Abflachen der Kurve, was in einem deutlich höheren On/Off-Verhältnis im Vergleich zu den mit reinem Chloroform infiltrierten TFTs resultiert. Weiterhin führt die Infiltration der aus der wässrigen Dispersion hergestellten Nanopartikel-Schicht mit der Lösung von **100c** sogar zu einer Erhöhung des On/Off-Verhältnisses, wohingegen die Infiltration mit Chloroform in einer Reduktion des On/Off-Verhältnisses resultiert. Somit kann festgestellt werden, dass sich durch die Infiltration der ZnO-Nanopartikel-Schicht mit einer Lösung von **100c** in Chloroform die Eigenschaften des ZnO-Nanopartikel-TFTs positiv beeinflussen lassen.

Infiltration der ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der methanolischen Dispersion

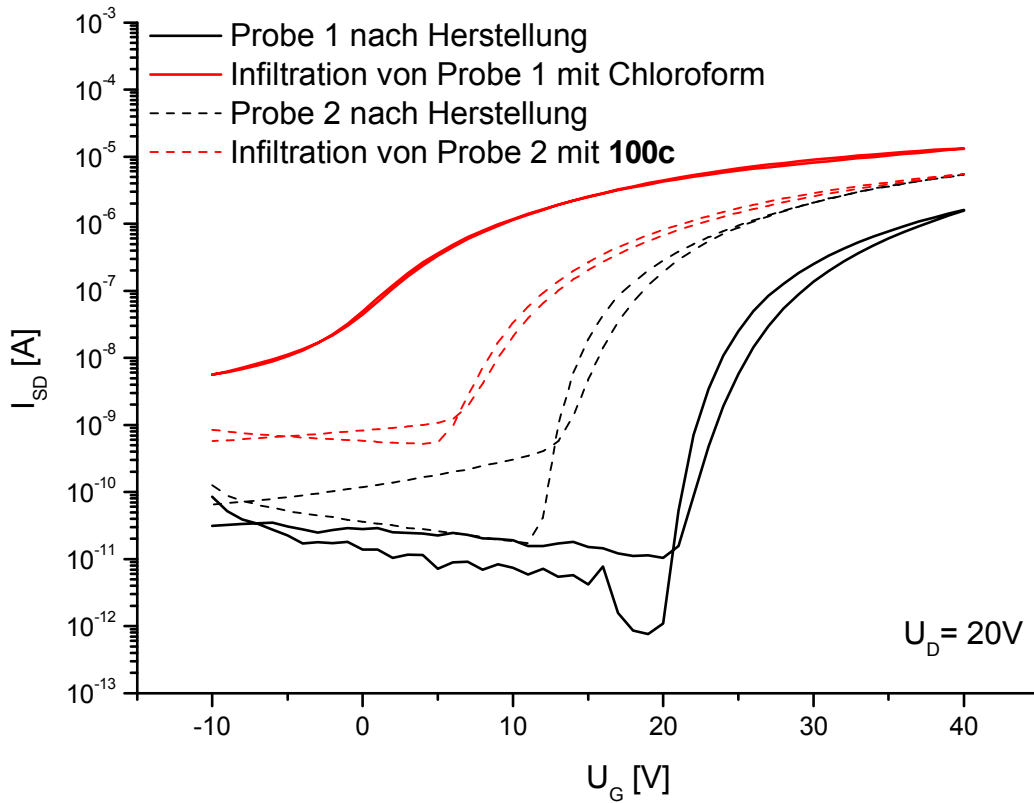


Abbildung 8.1: Transferkennlinien der ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der methanolischen Dispersion direkt nach der Herstellung und nach der Infiltration mit reinem Chloroform bzw. einer Lösung aus **100c** in Chloroform^[121].

Tabelle 8.1: Kenngrößen der ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der methanolischen Dispersion, die mit reinem Chloroform und einer Lösung aus **100c** in Chloroform erhalten wurden^[121].

	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	U _{th} [V]	U _{An} [V]	An/Aus- Verhältnis
Probe 1 nach Herstellung (schwarze Linie)	1,1*10 ⁻³	24,2	20	31000
Infiltration von Probe 1 mit CHCl ₃ (rote Linie)	1,5*10 ⁻³	3,3	-5	2700
Probe 2 nach Herstellung (schwarz gestrichelt)	1,3*10 ⁻³	17,6	13	61000
Infiltration von Probe 2 mit 100c (rot gestrichelt)	1,1*10 ⁻³	9,0	5	14500

Infiltration der ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der wässrigen Dispersion

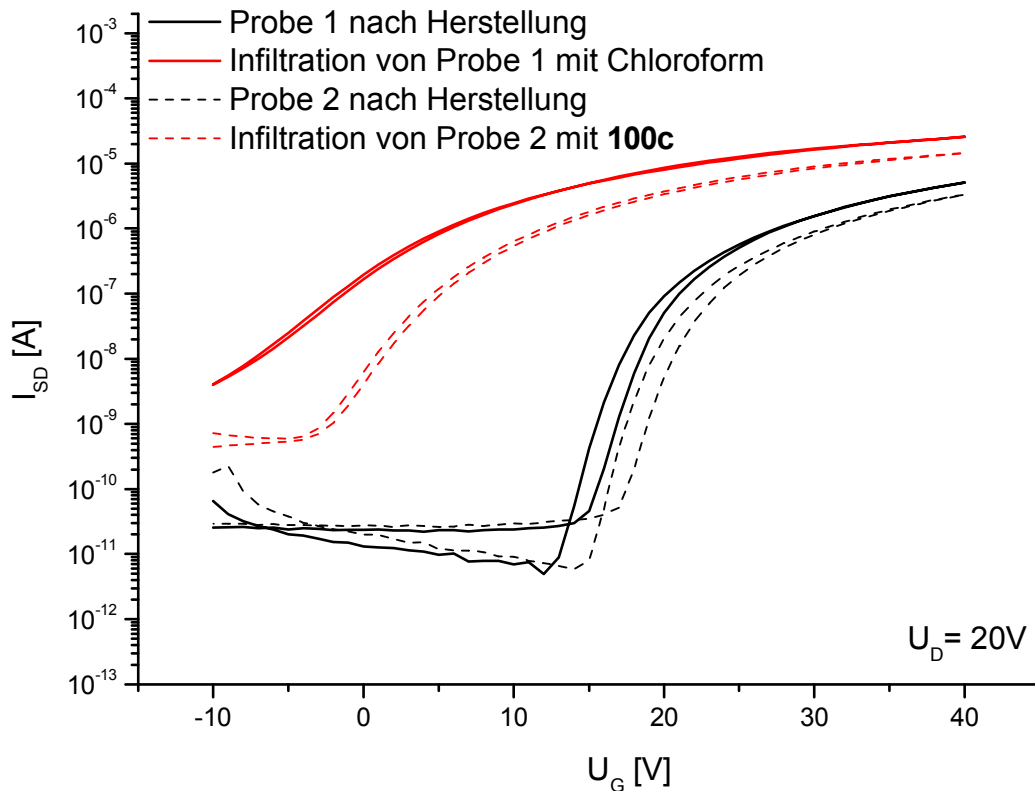


Abbildung 8.2: Transferkennlinien der ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der wässrigen Dispersion direkt nach der Herstellung und nach der Infiltration mit reinem Chloroform und einer Lösung aus **100c** in Chloroform^[121].

Tabelle 8.2: Kenngrößen der ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der wässrigen Dispersion, die mit reinem Chloroform und einer Lösung aus **100c** in Chloroform erhalten wurden^[121].

	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	U _{th} [V]	U _{An} [V]	An/Aus- Verhältnis
Probe 1 nach Herstellung (schwarze Linie)	2,5*10 ⁻³	15,0	14	10000
Infiltration von Probe 1 mit CHCl ₃ (rote Linie)	3,0*10 ⁻³	0,0	-10	8700
Probe 2 nach Herstellung (schwarz gestrichelt)	2,0*10 ⁻³	17,0	16	10000
Infiltration von Probe 2 mit 100c (rot gestrichelt)	1,9*10 ⁻³	3,2	-2	63000

Da das Lösungsmittel bereits ohne den Binder **100c** einen Einfluss auf den Transistor zeigte, wurden ebenfalls Versuche mit Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Analog zu Chloroform wurden ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der methanolischen Dispersion auf den Substraten des Fraunhofer-Instituts IPMS mit bottom-gate-Struktur durch Spin-Coating

und Ausheizen bei 250°C hergestellt. Anschließend wurden die hergestellten Transistoren mit reinem Dichlormethan bzw. mit der Lösung aus **100c** in Dichlormethan infiltriert und dann bei Raumtemperatur getrocknet. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.3 zu sehen.

Infiltration der ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der methanolischen Dispersion

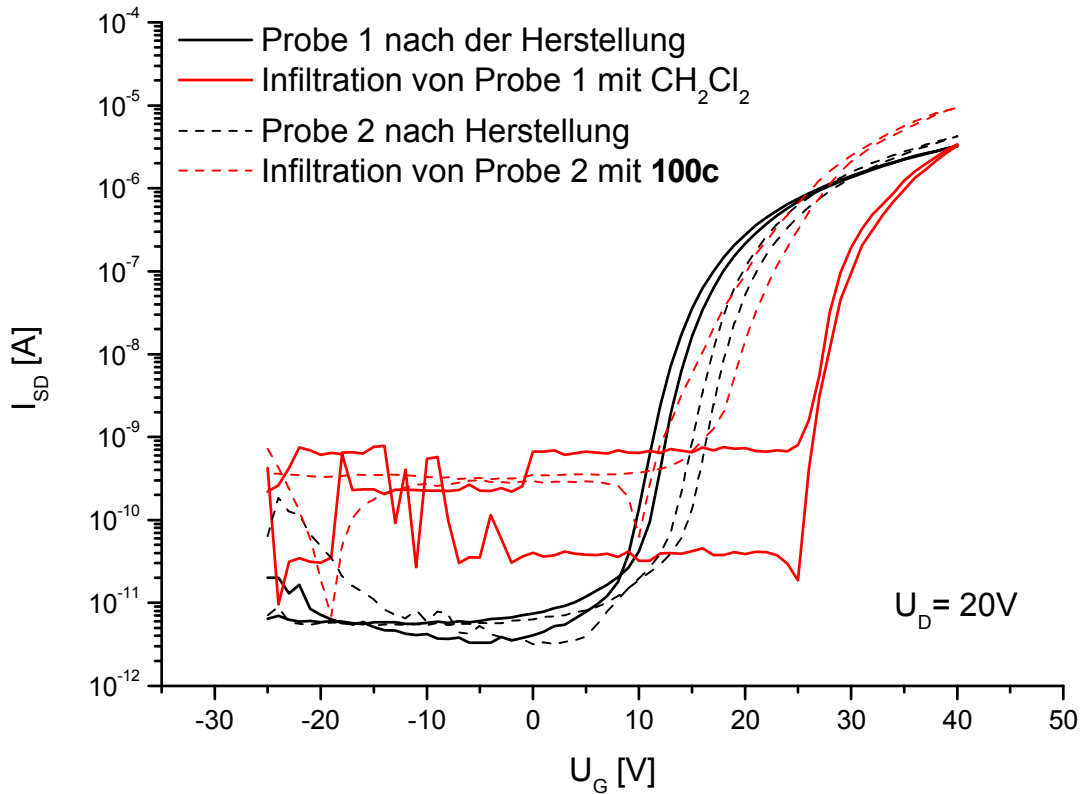


Abbildung 8.3: Transferkennlinien der ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der methanolischen Dispersion direkt nach der Herstellung und nach der Infiltration mit reinem Dichlormethan bzw. einer Lösung aus **100c** in Dichlormethan^[121].

Wie aus den Transferkennlinien zu erkennen ist, beeinflussen sowohl das reine Lösungsmittel als auch die Lösung, die **100c** enthält, die Transistoreigenschaften. Dabei ist auffällig, dass es in beiden Fällen zu einer Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit (Tabelle 8.3) und einer Reduzierung des An/Aus-Verhältnisses kommt. Bei der Infiltrierung mit reinem Dichlormethan erfolgt zusätzlich eine Verschiebung der Schwellspannung in den positiveren Bereich. Außerdem fällt auf, dass im Gegensatz zu der infiltrierten Probe mit reinem Dichlormethan bei der Infiltration mit der Lösung aus **100c** ein deutlich höherer An-Strom erzielt werden kann.

Da jedoch sowohl das Chloroform als auch das Dichlormethan selbst einen Einfluss auf die Transistoreigenschaften zeigen, ist es nicht möglich, den Effekt, der nur durch das 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) hervorgerufen wird, zu extrahieren. Hierzu müsste also auf nicht chlorierte Lösungsmittel, am besten auf Methanol oder Wasser, zurückgegriffen werden.

Tabelle 8.3: Kenngrößen der ZnO-Nanopartikel-Transistoren aus der methanolischen Dispersion, die mit reinem Dichlormethan und einer Lösung aus **100c** in Dichlormethan erhalten wurden^[121].

	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	U _{th} [V]	U _{An} [V]	An/Aus- Verhältnis
Probe 1 nach Herstellung (schwarze Linie)	4,4*10 ⁻⁴	11	8	161451
Infiltration von Probe 1 mit CHCl ₃ (rote Linie)	2,5*10 ⁻³	28	25	82042
Probe 2 nach Herstellung (schwarz gestrichelt)	9,2*10 ⁻⁴	15	9	212447
Infiltration von Probe 2 mit 100c (rot gestrichelt)	2,7*10 ⁻³	20	10	30958

Grundsätzlich lässt sich jedoch feststellen, dass die für die hier verwendeten Infiltrationsversuche eingesetzten Gemische, die 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) enthielten, die Transistoreigenschaften der ZnO-Nanopartikel sowohl im Hinblick auf die Anschaltspannung und das An/Aus-Verhältnis (Versuche mit Chloroform) als auch im Hinblick auf die Ladungsträgerbeweglichkeit (Versuch mit Dichlormethan) verbesserten. Diese Verbesserung durch Verbindung **100c** konnte auch im Vergleich zu den mit den reinen Lösungsmitteln Chloroform und Dichlormethan infiltrierten Transistoren festgestellt werden. Daraus folgt, dass Verbindung **100c** einen positiven Einfluss auf die Transistoreigenschaften ausübt.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Entwicklung des fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazins **100c** ist es gelungen, ein Material herzustellen, das die in Kapitel 3 geforderten Eigenschaften als funktionaler Binder erfüllt. In Kombination mit den ebenfalls entwickelten hochreinen ZnO-Nanopartikel-Dispersionen ist es gelungen mit Lösungen, die **100c** enthalten, positive Auswirkungen auf die Transistoreigenschaften von ZnO-Nanopartikeln nachzuweisen.

Stickstoffheteroacenen sind vor allem aufgrund ihrer in einem weiten Bereich variierbaren LUMO-Energie und ihrer hohen Stabilität als funktionale Binder für den Einsatz in anorganisch-organischen Feldeffekttransistoren interessant.

In der hier vorliegenden Dissertation spielte die Optimierung der LUMO-Energie auf die Leitungsbandkante der als anorganische Komponente verwendeten ZnO-Nanopartikel eine wichtige Rolle. Dazu wurden drei Ansatzpunkte verfolgt. Zum einen wurde untersucht, inwieweit die LUMO-Energie durch die Variation der terminalen Substituenten R auf die Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel angepasst werden kann. Zum anderen wurde der Einfluss der Anzahl der Stickstoffatome im Acen-Gerüst auf die LUMO-Energie ermittelt. Außerdem wurde untersucht, inwieweit sich die Fluorierung des Acen-Gerüsts auf die LUMO-Energie auswirkt. Abbildung 9.1 zeigt den untersuchten Einfluss der Variation der Strukturparameter aus der Aufgabenstellung anhand der Phenyl-Derivate: Wahl des terminalen Substituenten R (rot), Anzahl der Stickstoffatome (blau) und Substitution mit elektronenziehenden Substituenten X (grün).

Zudem konnte gezeigt werden, dass Stickstoffheteroacene ein großes Potential im Hinblick auf die Anwendung als Halbleiter in organischen Feldeffekttransistoren besitzen, das bis heute noch nicht ausgeschöpft ist. Besonders das hier entwickelte Derivat **69** erscheint aufgrund der geringen intermolekularen Abstände der Moleküle in der Kristallstruktur als sehr vielversprechend und ist deshalb Gegenstand aktueller Forschung in der Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften (TU Darmstadt).

Einfluss der terminalen Substituenten R, der Anzahl der Stickstoffatome und der Fluorierung des Acen-Rückgrats auf die Orbitalenergien

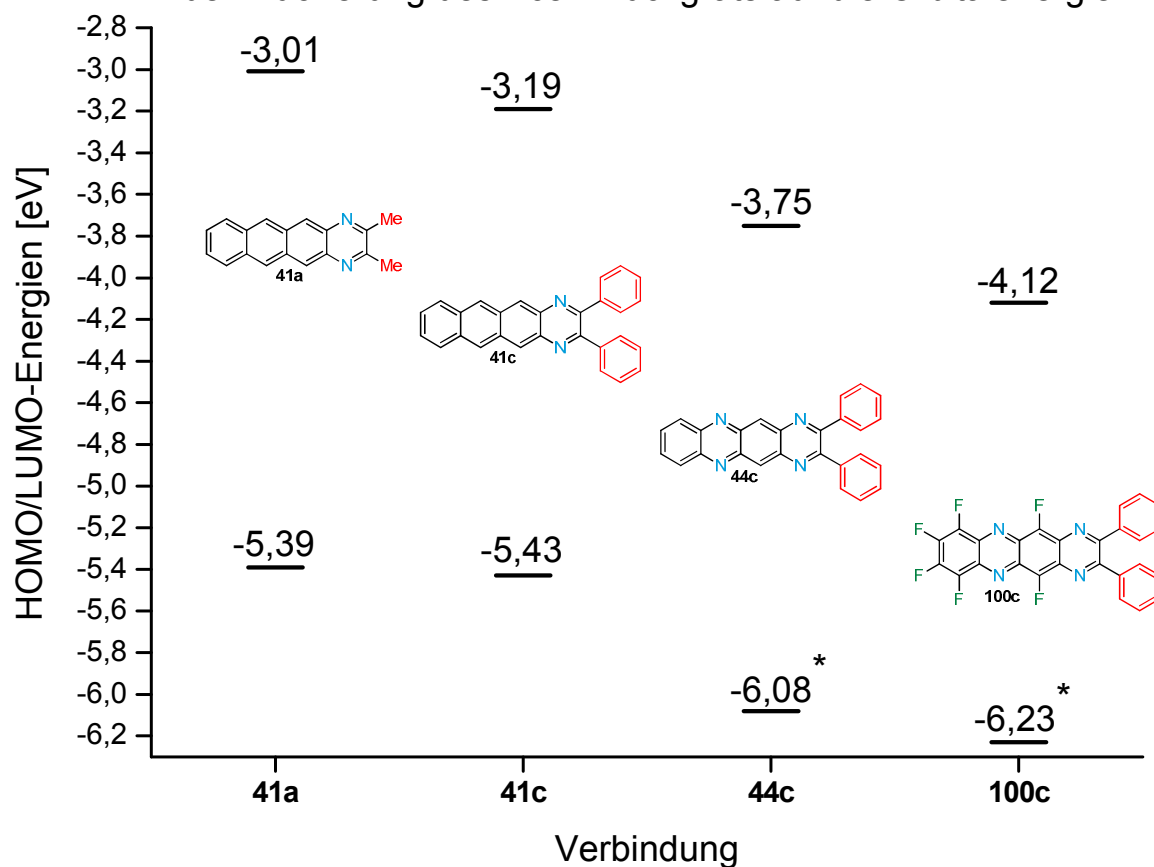


Abbildung 9.1: Einfluss der terminalen Substituenten R (rot), der Anzahl der Stickstoffatome (blau) und der Fluorierung des Acen-Rückgrats (grün) auf die Orbitalenergien (*berechnet mit der optischen Bandlücke).

Die verwendeten Partikel-Dispersionen wurden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und im Hinblick auf ihre Reinheit optimiert. Die aus den hochreinen Dispersionen hergestellten ZnO-Nanopartikel-Transistoren lieferten mit der Literatur^[110-111] konkurrenzfähige oder sogar auch bessere Ladungsträgerbeweglichkeiten. Außerdem konnte im Rahmen dieser Dissertation festgestellt werden, dass das verwendete Dispersionsmedium eine entscheidende Rolle spielt. Werden Methanol oder Wasser verwendet, so zeigen die Partikel eine Transistorperformance. Kommen dagegen Chloroform oder Dichlormethan zum Einsatz, führt dies zu ohmschem Verhalten. Wird THF als Dispersionsmedium eingesetzt, bricht die Transistorperformance drastisch ein.

Die in dieser Arbeit hergestellten Naphtho[2,3-g]chinoxaline besitzen vor allem deshalb ein großes Potential, da aufgrund der hohen Flexibilität der Synthese eine Vielzahl an Derivaten zugänglich ist, die durch das Einführen funktioneller Gruppen verschiedene Aufgaben erfüllen und Einsatzbereiche abdecken können. So konnte im Rahmen dieser Dissertation gezeigt

werden, dass es möglich ist, neben den von Tetracen (**13**) abgeleiteten Derivaten **41a-f** auch Dimere-Verbindungen **68a/b** und das von Pentacen (**1**) abgeleitete Derivat **69** herzustellen (rote Pfade, Abbildung 9.2). Somit ist es möglich, Materialien auf Basis der Naphtho[2,3-g]chinoxaline herzustellen, die ein großes ausgedehntes π -System besitzen, ein Vorteil nicht nur im Hinblick auf organische TFTs. Zudem konnte ebenfalls gezeigt werden, dass es möglich ist, Gruppen mit einer bestimmten Funktion an das Naphtho[2,3-g]chinoxalin-Gerüst anzubringen (blaue Pfade, Abbildung 9.2). So sollte die Styrol-Einheit in Monomer **76** beispielsweise eine Polymerisation der Naphtho[2,3-g]chinoxaline ermöglichen. Jedoch wurde im Rahmen dieser Dissertation herausgefunden, dass die Delokalisierung der radikalischen Spezies vermutlich zu groß ist und deshalb keine Polymerisation erfolgte. Deshalb wird es für folgende Arbeiten nötig sein, die polymerisierbare Einheit von der Naphtho[2,3-g]chinoxalin-Einheit so zu trennen, dass zwischen diesen Einheiten keine Konjugation mehr möglich ist. Des Weiteren ermöglichte die Einführung der Phosphonsäure-Substituenten in Verbindung **78** die chemische Anbindung der Naphtho[2,3-g]chinoxaline an die Zinkoxid-Nanopartikel-Oberfläche. Diese Ergebnisse zeigen die Vielzahl der Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse.

Neben der breiten chemischen Modifizierbarkeit der Naphtho[2,3-g]chinoxaline ist auch ihre variierbare LUMO-Energie ein Vorteil im Hinblick auf die Anwendung als funktionale Binder. Somit ist die LUMO-Energie flexibel auf die Leitungsbandkante verschiedenster Oxide einstellbar, sodass sich neben Zinkoxid-Nanopartikel-Transistoren auch andere anorganische Partikel-Transistoren als Anwendungsgebiet erschließen lassen würden. Allerdings ist anzumerken, dass die Reduktion der LUMO-Energie zur Generierung organischer n-Halbleiter bei den Naphtho[2,3-g]chinoxalinen an eine Grenze stieß. Da die LUMO-Energie organischer n-Halbleiter unter -4 eV liegen muss, um einen unter Umgebungsbedingungen stabilen Elektronentransport zu gewährleisten und zudem die Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel bei ca. -4,2 eV liegt, kommen die in dieser Dissertation hergestellten Naphtho[2,3-g]chinoxaline nicht als funktionale Binder für das hier untersuchte System in Frage. Sie stellen vielmehr eine Klasse organischer p-Halbleiter dar, die vor allem deshalb vielversprechend ist, da sich die Verbindungen aufgrund ihrer guten Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln auch aus Lösung zur halbleitenden Transistorschicht verarbeiten lassen (Verbindung **41c**) und geringe intramolekulare Abstände zwischen den Molekülen im Festkörper aufweisen können (Verbindung **69**).

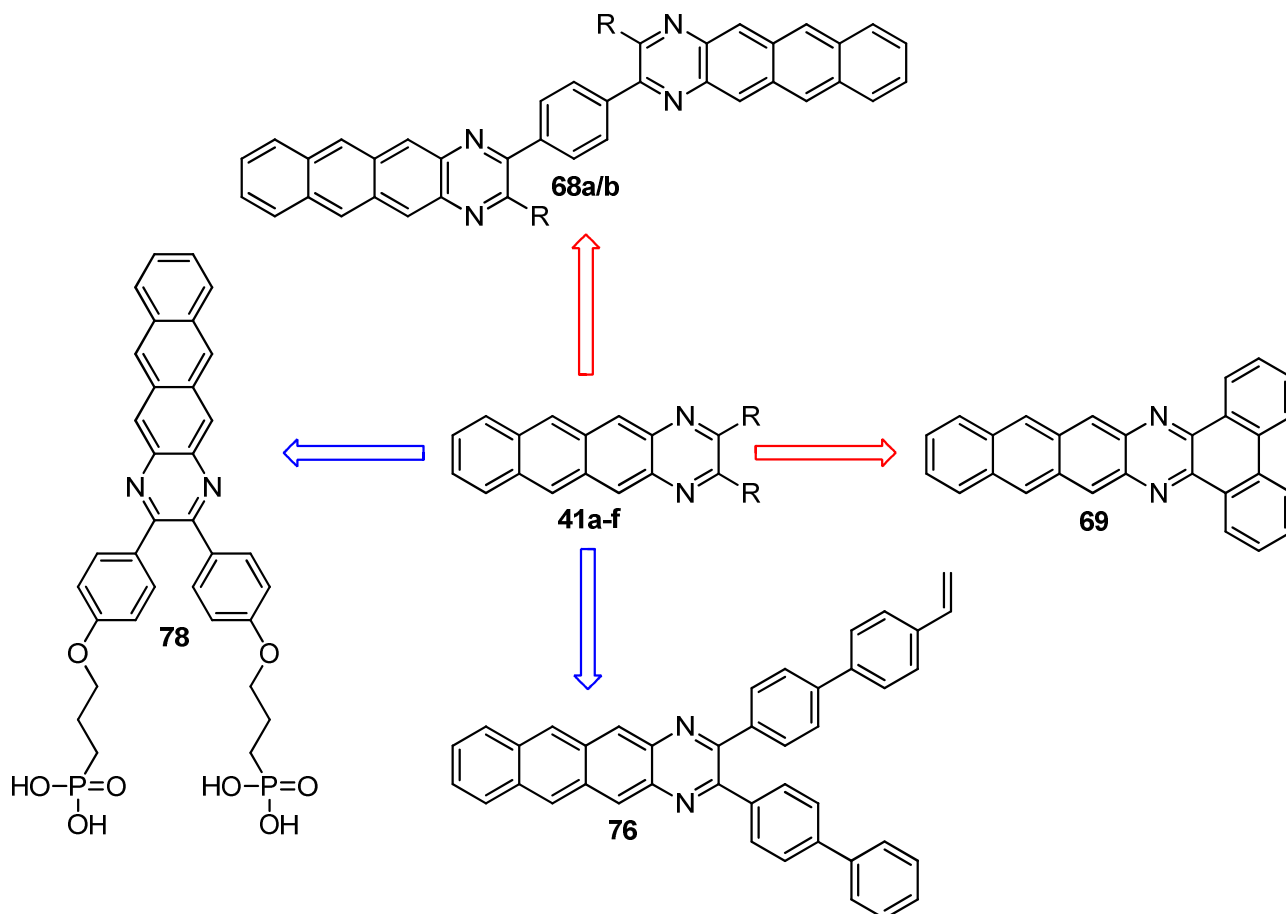


Abbildung 9.2: Derivatisierungsmöglichkeiten der Naphtho[2,3-g]chinoxaline. Die rot markierten Wege zeigen die untersuchten Möglichkeiten zur Vergrößerung des π -Systems. Die blau markierten Pfade zeigen die hergestellten Varianten mit funktionellen Gruppen.

Weiterhin war es im Laufe dieser Dissertation möglich, den lichtinduzierten Zersetzungsmechanismus der Naphtho[2,3-g]chinoxaline aufzuklären und daraus nötige Verbesserungen im Molekül vorzunehmen, um die Stabilität zu erhöhen.

Deshalb wurden die Pyrazino[2,3-b]phenazine hergestellt, in deren Acen-Gerüst die oxidationsempfindlichste Position der Naphtho[2,3-g]chinoxaline durch Stickstoffatome blockiert ist. Dies führte zu einer Steigerung der Stabilität der Pyrazino[2,3-b]phenazine im Vergleich zu den Naphtho[2,3-g]chinoxalinen. Zusätzlich bewirken die beiden Stickstoffatome der Pyrazino[2,3-b]phenazine eine weitere Reduktion der LUMO-Energie. Somit konnten durch die Einführung der beiden Stickstoffatome die funktionalen Binder im Hinblick auf die Stabilität und die LUMO-Energie auf die ZnO-Nanopartikel weiter optimiert werden.

Da jedoch die Differenz zwischen der LUMO-Energie der Pyrazino[2,3-b]phenazine und der Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel mit ca. 0,4 eV immer noch zu groß erschien,

wurden final die literaturunbekannten fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazine als funktionale Binder entwickelt. Die Synthese dieser Verbindungsklasse basiert auf einer zweifachen nukleophilen aromatischen Substitution an Oktafluorphenazin (**106**) und wurde auf das Phenyl-Derivat **100c** optimiert. Dieses kann in guten Ausbeuten hergestellt werden. Allerdings bietet die entwickelte Synthese im Hinblick auf die Herstellung weiterer Derivate noch Optimierungspotenzial. 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) ist im Hinblick auf seine Eigenschaften sehr gut auf die ZnO-Nanopartikel abgestimmt. Es besitzt eine hohe thermische Stabilität und wird auch nicht durch die Gegenwart der ZnO-Nanopartikel zersetzt. Es bildet, wie gewünscht, im Festkörper Molekülstapel aus, wodurch der Ladungstransport ermöglicht wird. Zudem zeigt es im organischen Feldeffekttransistor n-halbleitende Eigenschaften. Außerdem liegt die LUMO-Energie mit -4,12 eV sehr nah an der Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel (Abbildung 9.3).

In den Infiltrationsversuchen zeigte sich deshalb, dass sich durch die verwendeten 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin-Lösungen (**100c**) Verbesserungen der Transistoreigenschaften Schwellspannung, Anschaltspannung, An/Aus-Verhältnis und Mobilität erreichen lassen. Da sich jedoch der Einfluss des 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazins (**100c**) nicht von dem Einfluss der chlorierten Lösungsmittel trennen lässt, wird es nötig sein, ausgehend von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**) einen funktionalen Binder zu entwickeln, der eine Löslichkeit in Methanol oder Wasser zeigt, da diese Lösungsmittel die Transistor-Performance nicht beeinträchtigen. Somit besteht im Hinblick auf die Löslichkeit der fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazine noch Entwicklungsbedarf.

Dennoch ist festzuhalten, dass es im Rahmen dieser Dissertation gelungen ist, mit den fluorierten Pyrazino[2,3-*b*]phenazinen eine neue Verbindungsklasse zu entwickeln, die aufgrund ihres hohen Fluorierungsgrades und den damit einhergehenden niedrigen LUMO-Energien die Transistorleistungsfähigkeit von ZnO-Nanopartikeln verbessern können. Somit wurde eine wissenschaftliche Basis für die Weiterentwicklung dieses vielversprechenden Halbleitersystems geschaffen.

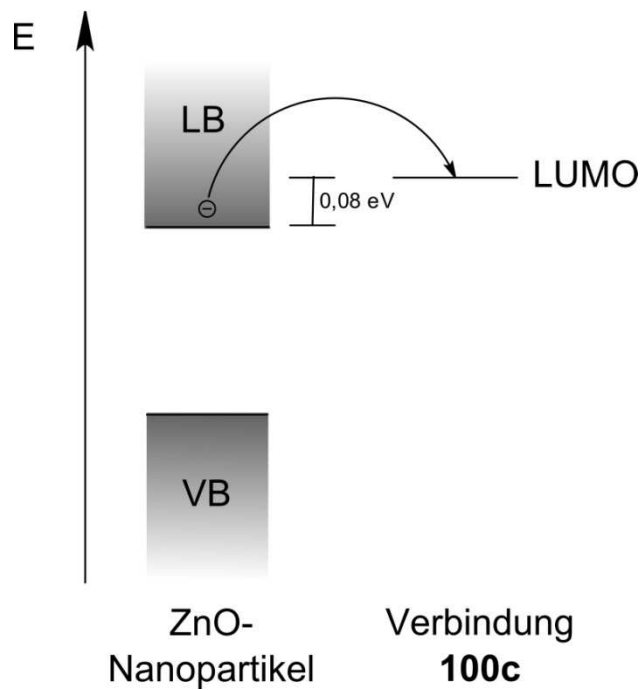


Abbildung 9.3: Energieniveau-Diagramm zum Vergleich der Leitungsbandkante der ZnO-Nanopartikel mit der LUMO-Energie der auf die Partikel optimierten Verbindung **100c**.

10 Experimenteller Teil

10.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die Chemikalien wurden von den Firmen Acros, Fischer Scientific, ABCR und Sigma Aldrich bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Die absolutierten Lösungsmittel THF, Toluol, Xylol und Diethylether wurden unter Stickstoffatmosphäre über Natrium getrocknet, destilliert und durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren und Begasen unter Schutzgas gesetzt. Außer bei Toluol und Xylol wurde beim Trocknen Benzophenon als Indikator verwendet.

Absolutiertes Chloroform wurde wie folgt erhalten: Zuerst wurde das Chloroform mit dest. Wasser extrahiert und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das so vorgereinigte Chloroform wurde anschließend unter Argonatmosphäre über Calciumchlorid getrocknet und dann destilliert. Danach wurde das Chloroform wie zuvor beschrieben unter Schutzgas gesetzt.

Alle weiteren wasserfreien Lösungsmittel wurden über Molsieb gelagert von der Firma Acros bezogen.

Für die NMR Untersuchungen wurden deuterierte Lösungsmittel von der NMR-Abteilung der TU-Darmstadt erhalten und stammen von der Firma euriso-top.

Bei den Reaktionen, die unter Inertbedingungen durchgeführt wurden, kam die Schlenktechnik zum Einsatz, wobei als Schutzgas Argon der Qualität 5,0 eingesetzt wurde.

10.2 Analytische Charakterisierungsmethoden

Zur Bestimmung der analytischen Daten kamen die nachfolgenden Geräte und Methoden zum Einsatz:

NMR-Spektroskopie: Für die NMR-Untersuchungen wurden ein 300 (die Avance-II, Avance-III), ein 500 (DRX 500) oder ein 600 (Avance-III) MHz Spektrometer der Firma Bruker BioSpin verwendet. Dabei werden die ^1H -Messungen bei 300, 500 bzw. 600 MHz und die ^{13}C -Messungen bei 75, 125 bzw. 150 MHz durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen werden in parts per million (ppm) angegeben. Die Protonensignale sind relativ zu Tetramethylsilan (TMS) $\delta=0$ ppm, das als interner Standard verwendet wurde, aufgeführt.

Die ^{13}C -Messungen werden auf das Restsignal des teildeuterten Lösungsmittels referenziert^[150]. Die Bestrahlungsexperimente wurden in NMR-Röhrchen (XR 55) der Firma Norell durchgeführt.

Säulenchromatographie: Die feste Phase bestand aus Kieselgel mit einer Korngröße von 40-63 μm . Als mobile Phase wurden die angegebenen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische verwendet.

Dünnschichtchromatographie (DC): Alle Dünnschichtchromatographien wurden auf Kieselgelplatten 60 F₂₅₄ von der Firma Merck KGaA durchgeführt. Die Chromatogramme wurden unter einer UV-Lampe (254 nm, 366 nm) untersucht.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden an einem Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

Infrarotspektroskopie (IR): Die ATR-IR-Spektren wurden an einem FT-IR Imaging Spectrum Spotlight 200 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Software Spectrum.

Massenspektroskopie (MS): Die EI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 95 Spektrometer mit EI-Ionisierung aufgenommen. ESI-MS-Spektren wurden an einem Esquire LC-Massenspektrometer der Firma Bruker-Franzen erhalten.

UV-VIS-Spektroskopie: Die UV-VIS-Spektren wurden in 0,01 mmol/L Lösungen der Verbindungen in THF (HPLC Qualität) an einem Einstrahl-Spektrometer (TIDAS II) von der Firma J&M Analytische Meß- und Regeltechnik aufgenommen.

Thermogravimetrische Analyse (TGA): Die TGA-Untersuchungen wurden an dem Gerät TG 209 F1 von der Firma Netzsch durchgeführt. Die Messungen wurden unter Luft durchgeführt und dabei die Temperatur in Schritten von 10K/min von 30°C bis auf 600°C erhöht.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Für die Untersuchungen wurde ein Transmissionselektronenmikroskop vom Typ EM 10 der Firma Carl-Zeiss mit einer Beschleunigungsspannung von 60 kV verwendet. Zur Bildgebung wurde eine Slow-Scan-Digitalkamera eingesetzt. Zur Probenpräparation wurden die verdünnten Partikeldispersionen auf die mit einem Kohlenstofffilm beschichteten Kupfernetze (Firma Plano) aufgetropft und getrocknet.

Cyclovoltammetrie: Die Cyclovoltammetrie wurde in 0,1M Lösungen aus Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in trockenem THF durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Glas-Kohlenstoffelektrode, als Gegenelektrode ein Platin-Draht und als Quasireferenz-Elektrode ein Silber-Draht verwendet. Die Messung erfolgte unter

Stickstoffatmosphäre mittels eines VMP2 der Firma Princeton Applied Research bei einer Vorschubgeschwindigkeit von -20 mV/s. Als interner Standard wurde Ferrocen verwendet.

Röntgenkristallstrukturanalyse: Die Kristallstruktur der ausgewählten Verbindungen wurde an einem Röntgen-Diffraktometer vom Typ SuperNova der Firma Agilent bei der Firma Merck KGaA bestimmt. Zudem wurde ein Atlas CCD Detektor verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software SHELX-97^[151].

Rasterelektronenmikroskop (REM): Die REM-Aufnahmen erfolgten an einem SU8000 der Firma Hitachi.

10.3 Berechnung der C-, H-, O-, und P-Gehalte aus den Ergebnissen der Elementaranalyse

Zur Berechnung des Sauerstoff- und Wasserstoff-Anteils, der durch den Acetatrest auf den ZnO-Nanopartikel-Proben hervorgerufen wird, wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$O\text{-Gehalt}_{\text{berechnet}} = \frac{54,24}{40,68} C\text{-Gehalt}_{\text{gemessen}} \quad (10.1)$$

$$O\text{-Gehalt}_{\text{berechnet}} = \frac{54,24}{40,68} C\text{-Restgehalt}_{\text{gemessen}} \quad (10.2)$$

$$H\text{-Gehalt}_{\text{berechnet}} = \frac{5,08}{40,68} C\text{-Gehalt}_{\text{gemessen}} \quad (10.3)$$

$$H\text{-Gehalt}_{\text{berechnet}} = \frac{5,08}{40,68} C\text{-Restgehalt}_{\text{gemessen}} \quad (10.4)$$

Die Berechnung der Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Phosphor-Anteile, die aus dem Phosphonat-Rest resultieren, wurden mit den nachfolgenden Gleichungen berechnet.

$$N\text{-Gehalt}_{\text{korrigiert}} = N\text{-Gehalt}_{\text{gemessen}} - 0,009\% \quad (10.5)$$

$$C\text{-Gehalt}_{\text{berechnet}} = \frac{62,39}{4,28} N\text{-Gehalt}_{\text{korrigiert}} \quad (10.6)$$

$$O\text{-Gehalt}_{\text{berechnet}} = \frac{19,55}{4,28} N\text{-Gehalt}_{\text{korrigiert}} \quad (10.7)$$

$$H\text{-Gehalt}_{\text{berechnet}} = \frac{4,31}{4,28} N\text{-Gehalt}_{\text{korrigiert}} \quad (10.8)$$

$$P\text{-Gehalt}_{\text{berechnet}} = \frac{9,46}{4,28} N\text{-Gehalt}_{\text{korrigiert}} \quad (10.9)$$

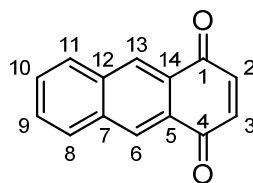
10.4 Herstellung der methanolischen ZnO-Nanopartikel-Dispersion

In einem 250-mL-Dreihalskolben werden 13,5 g Zinkacetat-Dihydrat in 35 mL Methanol suspendiert und auf 55°C temperiert. Danach werden 0,7 g gemörsertes KOH zugefügt und 40 Minuten lang gerührt. Dann wird eine Lösung aus 6 g KOH in 17,5 mL Methanol zugetropft. Die Mischung rührt bei 0°C im Eisbad für 35 Minuten. Anschließend wird sie zentrifugiert und das überstehende Lösungsmittel durch frisches Methanol ersetzt. Die Partikel werden wieder dispergiert (Ultraschallbad) und danach wieder zentrifugiert und das überstehende Lösungsmittel durch frisches Methanol ersetzt. Dieser Vorgang wird weitere drei Mal wiederholt. Auf diese Weise wird eine Dispersion in Methanol erhalten.

10.5 Herstellung der wässrigen ZnO-Nanopartikel-Dispersion durch Dialyse

In einem 250-mL-Dreihalskolben werden 13,5 g Zinkacetat-Dihydrat in 35 mL Methanol suspendiert und auf 55°C temperiert. Danach werden 0,7 g gemörsertes KOH zugefügt und 40 Minuten lang gerührt. Dann wird eine Lösung aus 6 g KOH in 17,5 mL Methanol zugetropft. Die Mischung rührt bei 0°C im Eisbad für 35 Minuten. Anschließend wird sie zentrifugiert und das überstehende Lösungsmittel durch frisches Methanol ersetzt. Die Partikel werden wieder dispergiert (Ultraschallbad) und danach wieder zentrifugiert. Danach werden die Partikel in 30 mL Methanol dispergiert und dann wird die Dispersion in einen Dialyseschlauch (Roth ZelluTrans, Nominale Filterraten 6000, MWCO:8000-10000) gefüllt und 18 Stunden lang gegen dest. Wasser dialysiert. Dabei wird nach 17 Stunden das dest. Wasser gewechselt. Auf diese Weise wird eine Dispersion der ZnO-Nanopartikel in Wasser erhalten.

10.6 Synthese von 1,4-Anthrachinon (59)^[126]

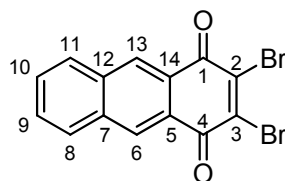


In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 6,000 g (25,0 mmol, 1,0 Äq.) 1,4-Dihydroxyanthrachinon eingewogen und in 100 mL Methanol suspendiert. Danach wird portionsweise NaBH_4 zugegeben bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung. Gegen Ende der Zugabe weist die Reaktionsmischung einen bläulichen Schimmer auf. Die nun rote Mischung wird dann mit 100 mL Eisessig versetzt und in 800 mL warmes dest. Wasser gegeben. Dabei fällt ein rot-brauner Feststoff aus. Dieser wird abgesaugt und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Dichlormethan gereinigt. So werden 3,280 g (16,0 mmol, 63%) 1,4-Anthrachinon erhalten

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 6,97 (s, CH, 2/3- H_2), 7,61 (dd, CH_{arom} , 9/10- H_2), 7,96 (dd, CH_{arom} , 8/11- H_2), 8,51 (s, CH_{arom} , 6/13- H_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 128,66 (5/14-C), 129,17; 129,92; 130,55 (6/8/9/10/11/13-C), 135,12 (7/12-C), 140,37 (2/3-C), 184,99 (1/4-C) ppm.

10.7 Synthese von 2,3-Dibrom-1,4-anthrachinon (60)^[127]



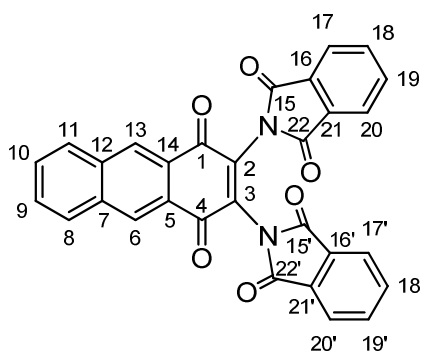
In einen 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum werden 3,030 g (15,0 mmol, 1,0 Äq.) 1,4-Anthrachinon eingewogen und in 125 mL Eisessig suspendiert. Danach werden über einen Zeitraum von 30 Minuten im Dunkeln 2,3 mL (45,0 mmol, 3,0 Äq.) Brom langsam zugetropft, wodurch eine klare rote Lösung entsteht. Anschließend rührt die Mischung drei Stunden lang bei 117°C. Währenddessen fällt ein Feststoff aus. Anschließend wird die Mischung abgekühlt und auf 300 mL Eis gegossen. Das so erhaltene Gemisch wird filtriert und der zurückgebliebene Feststoff wird mit dest. Wasser und Ethanol

gewaschen und am Rotationsverdampfer getrocknet. So werden 5,030 g (14,0 mmol, 94%) orangefarbene Plättchen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7,687 (dd, CH_{arom} , 9/10- H_2), 8,043 (dd, CH_{arom} , 8/11- H_2), 8,658 (s, CH_{arom} , 6/13- H_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 127,50 (5/14-C), 131,09 (8/11-C), 131,19 (9/10-C), 131,82 (6/13-C), 135,77 (7/12-C), 144,93 (2/3-C), 176,39 (1/4-C) ppm.

10.8 Synthese von 2,3-Diphthalimid-1,4-anthrachinon (**62**)^{[152],[125]}

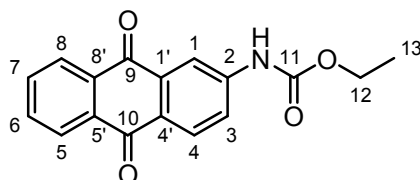


In einen 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 4,500 g (12,0 mmol, 1,0 Äq.) 2,3-Dibrom-1,4-anthrachinon eingewogen und in 160 mL Acetonitril suspendiert. Danach werden 4,800 g (25,0 mmol, 2,2 Äq.) Kaliumphthalimid zugegeben, woraufhin die Mischung dunkel wird. Die so erhaltene Mischung wird bei 85°C 18 Stunden lang gerührt. Dabei fällt ein voluminöser Feststoff aus. Anschließend wird die Reaktionsmischung im Eisbad abgekühlt und filtriert. Der gelb-orange Rückstand wird so lange mit dest. Wasser gewaschen bis das Filtrat klar ist. Danach wird er am Rotationsverdampfer getrocknet. Auf diese Weise wird ein Gemisch aus Edukt und Produkt erhalten, das säulenchromatographisch getrennt wird. Dazu wird als mobile Phase Dichlormethan verwendet. Der erste Spot ist reines Edukt, der zweite liefert 0,130 g (0,3 mmol, 2%) Produkt.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 7,683-7,725 (m, CH_{arom} , 9/10/18/18'/19/19'- H_6), 7,799 (m, CH_{arom} , 17/17'/20/20'- H_4), 8,069 (dd, CH_{arom} , 8/11- H_2), 8,694 (s, CH_{arom} , 6/13-C) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 125,03 (17/17'/20/20'-C), 128,24 (5/14-C), 131,02 (6/13-C), 131,11 (8/11-C), 131,24 (9/10-C), 132,66 (16/16'/21/21'-C) 135,65 (18/18'/19/19'-C), 135,93 (7/12-C), 138,98 (2/3-C), 165,65 (15/15'/22/22'-C), 178,78 (1/4-C) ppm.

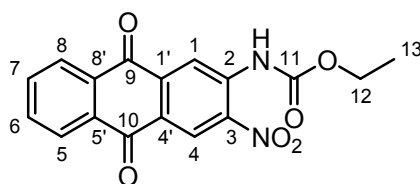
10.9 Synthese von Anthrachinon-2-urethan (64)^[128]



In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 17,820 g (80,0 mmol, 1,0 Äq.) 2-Aminoanthracen in 170 mL Nitrobenzol gegeben. Danach werden 13,2 mL (111,0 mmol, 1,7 Äq.) Ethylchlorformiat zugefügt und die so erhaltene braune Mischung auf 160°C erhitzt. Nach 45 Minuten wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der bei der Reaktion gebildete gelb-grüne Niederschlag wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Anschließend wird der Feststoff am Rotationsverdampfer getrocknet. Es werden 20,160 g (69,0 mmol, 86%) Anthrachinon-2-urethan erhalten.

EI-MS: Molekülpeak bei m/z = 295

10.10 Synthese von 3-Nitroanthrachinon-2-urethan (65)^[128]

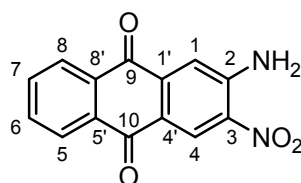


In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 10,0 g (34,0 mmol, 1,0 Äq.) Anthrachinon-2-urethan eingewogen und in 50 mL Schwefelsäure (98%) gelöst. Die dunkelrote Lösung wird im Eisbad auf 0°C abgekühlt. Währenddessen werden 2,5 mL konz. Salpetersäure mit 25 mL Schwefelsäure (98%) versetzt und die so erhaltene Nitriersäure langsam zu der roten Lösung getropft. Danach wird die Mischung für weitere 2 Stunden bei 0°C im Eisbad gerührt. Anschließend wird sie auf 600 mL Eiswasser gegeben, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Der Feststoff wird aus Nitrobenzol umkristallisiert, wodurch 5,680 g (17,0 mmol, 49%) des gewünschten Regioisomers erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0,937 (t, CH₃, 13-H₃), 3,925 (q, CH₂, 12-H₂) 7,054 (m, CH, 5/8-H₂), 8,120-8,182 (m, CH, 6/7-H₂), 8,911 (s, 4-H), 9,608 (s, CH, 1-H), 9,764 (s, NH, H₁) ppm.

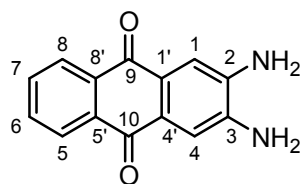
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 14,77 (13-C), 63,00 (12-C), 119,92 (1-C), 126,76 (4-C), 127,61 (3-C), 127,90/128,11 (6/7-C), 134,35/134,44 (5'/8'-C), 134,66/134,92 (5/8-C), 138,21 (2-C), 138,73 (4'-C), 139,92 (1'-C), 152,97 (11-C), 180,53 (10-C), 181,67 (9-C) ppm.

10.11 Synthese von 2-Amino-3-nitroanthrachinon (66)^[128]



In einem 100-mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 4,498 g (13,0 mmol, 1,0 Äq.) 3-Nitroanthrachinon-2-urethan in 4 mL dest. Wasser und 23 mL konz. Schwefelsäure gelöst. Die rote Lösung wird eine Stunde lang auf 110°C erhitzt. Danach wird sie abgekühlt und in 100 mL eisgekühltes dest. Wasser gegeben. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus, der abgesaugt und getrocknet wird. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Synthesestufe eingesetzt.

10.12 Synthese von 2,3-Diaminoanthrachinon (67)^[128]

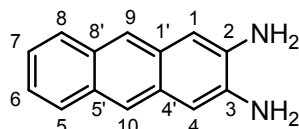


In einem 100-mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler wird das unter 10.10 hergestellte 2-Amino-3-nitroanthrachinon gegeben und in 25 mL dest. Wasser suspendiert. Dann werden portionsweise 10,650 g Na₂S · 9 H₂O (44,0 mmol, 4,4 Äq.) zugefügt. Zu Beginn schäumt die Mischung heftig. Dann wird eine Stunde lang bei 90°C erhitzt, wobei ein dunkelroter Feststoff ausfällt. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Der rote Rückstand wird mit dest. Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer getrocknet. So werden 2,390 g (10,0 mmol, 77% Gesamtausbeute) 2,3-Diaminoanthrachinon erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, THF d⁸, 300 K): δ = 4,957 (NH₂, H₄), 7,246 (s, CH, 1/4-H₂), 7,552 (m, CH, 6/7-H₂), 8,016 (m, CH, 5/8-H₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, THF d⁸, 300 K): δ = 112,81 (1/4-C), 127,80 (5/8-C), 127,91 (1'/4'-C), 134,28 (6/7-C), 136,17 (5'/8'-C), 142,36 (2/3-C), 183,19 (9/10-C) ppm.

10.13 Synthese von 2,3-Diaminoanthracen (39)



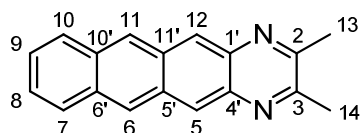
In einem 1-L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 57,300 g Zink-Pulver mit einer Lösung aus 0,1 g Kupfersulfat-Pentahydrat und 3,5 mL dest Wasser 15 Minuten lang gerührt. Anschließend werden 20,390 g (86,0 mmol, 1,0 Äq.) 2,3-Diaminoanthrachinon zugefügt und die Mischung mit 285 mL NaOH (5%) versetzt. Dann wird die Mischung auf 140°C erhitzt, wobei sie heftig zu schäumen beginnt und ein gelber Feststoff ausfällt. Die Mischung rührt 19 Stunden bei 160°C Ölbadtemperatur. Danach wird sie heiß filtriert und der erhaltene Rückstand getrocknet. Danach wird er in THF gerührt und filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff wird aus Nitrobenzol umkristallisiert. Es werden 4,000 g (19,0 mmol, 22%) 2,3-Diaminoanthracen erhalten. Die Reinheit des Produktes wird anschließend durch Extraktion des Feststoffes mit heißem Toluol erhöht. Das 2,3-Diaminoanthracen fällt als goldfarbene Plättchen aus der Toluollösung aus und besitzt nun eine Reinheit von über 98% laut NMR.

¹H-NMR (500 MHz, THF d⁸, 300 K): δ = 4,432 (NH₂, H₄), 6,874 (s, CH, 1/4-H₂), 7,049 (m, CH, 6/7-H₂), 7,628 (m, CH, 5/8-H₂), 7,788 (s, CH, 9/10-H₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, THF d⁸, 300 K): δ = 108,24 (1/4-C), 123,15 (9/10-C), 124,47 (6/7-C), 129,02 (6/8-C), 131,58 (1'/4'-C), 131,91 (5'/8'-C), 140,63 (2/3-C) ppm.

EI-MS: Molekülpeak bei m/z = 208

10.14 Synthese von 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin (41a)



In einem 250-mL-Zweihalskolben werden 2,508 g (12,0 mmol, 1,0 Äq.) 2,3-Diaminoanthracen in 90 mL trockenem THF suspendiert und auf 65°C temperiert. Dann werden 10,75 mL (123,0 mmol, 10,0 Äq.) 2,3-Butandion zugefügt. Nach 20 Minuten wird die Reaktionsmischung im Dunkeln abgekühlt und anschließend filtriert. Danach wird der orange-rote Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Es werden 2,163 g (8,0 mmol, 69%) 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, THF d⁸, 300 K): δ = 2,784 (s, CH₃, 13/14-H₆), 7,481 (m, CH_{arom}, 8/9-H₂), 8,098 (m, CH_{arom}, 7/10-H₂), 8,773 (s, CH_{arom}, 5/12-H₂), 8,831 (s, CH_{arom}, 6/11-H₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, THF d⁸, 300 K): δ = 24,62 (13/14-C), 127,21 (8/9-C), 128,23 (5/12-C), 128,35 (6/11-C), 129,89 (7/10-C), 133,23 (5'/11'-C), 133,84 (6'/10'-C), 139,87 (1'/4'-C), 156,71 (2/3-C) ppm.

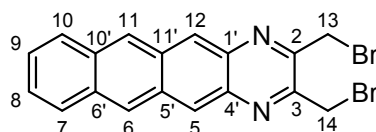
EI-MS: m/z = 258 (Molekülpeak)

10.15 Synthese der Naphtho[2,3-*g*]chinoxaline durch Säurekatalyse

In einem 100-mL-Rundkolben werden ein Äquivalent 2,3-Diaminoanthracen in THF (25 mL pro 0,5 g 2,3-Diaminoanthracen) suspendiert. Anschließend wird ein Äquivalent des gewünschten Diketons zugefügt und die Reaktionsmischung mit 1 mL Eisessig versetzt. Die Reaktionsmischung rührt bei der in der Tabelle angegebenen Temperatur die angegebene Zeit, wird dann im Dunkeln abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsvakuumverdampfer vom Lösungsmittel befreit und die erhaltenen Rückstände werden mit *n*-Hexan extrahiert und anschließend aus Toluol umkristallisiert.

R	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Ausbeute [%]
CH ₂ Br	70	20	90
C ₆ H ₅	70	30	88
C ₆ H ₄ Br	60	20	96
C ₆ H ₄ F	70	20	36
C ₆ H ₄ OCH ₃	76	50	77
C ₆ H ₄ OH	76	150	43
69	70	50	75

10.15.1 2,3-Bis(bromomethyl)naphtho[2,3-*g*]chinoxalin (**41b**)

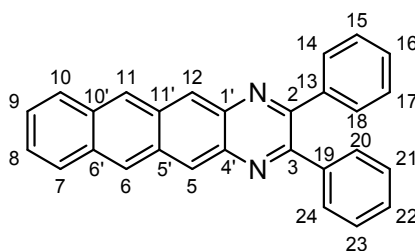


¹H-NMR (500 MHz, THF d⁸, 300 K): δ = 5,077 (s, CH₂, 13/14-H₄), 1,754 (m, CH_{arom}, 8/9-H₂), 8,150 (m, CH_{arom}, 7/10-H₂), 8,943 (s, CH_{arom}, 6/11-H₂), 8,960 (s, CH_{arom}, 5/12-H₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, THF d⁸, 300 K): δ = 32,85 (13/14-C), 127,96 (8/9-C), 129,00 und 129,82 (6/11/5/12-C), 130,01 (7/10-C), 133,87 (5'/11'-C), 134,50 (6'/10'-C), 139,09 (1'/4'-C), 153,21 (2/3-C) ppm.

EI-MS: m/z = 416 (Molekülpeak)

10.15.2 2,3-Diphenylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin (**41c**)

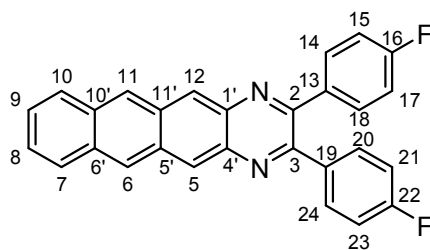


¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 7,385 (m, CH_{arom} 15/17/21/23-H₄), 7,431 (m, CH_{arom}, 16/22-H₂), 7,467 (m, CH_{arom}, 8/9-H₂), 7,591 (m, CH_{arom}, 14/18/20/24-H₄), 8,031 (m, CH_{arom}, 7/10-H₂), 8,748 (s, CH_{arom}, 6/11-H₂), 8,899 (s, CH_{arom}, 5/12-H₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 126,77 (8/9-C), 127,75 (6/11-C), 128,46 (5/12-C), 128,85 (15/17/21/23-C), 129,00 (7/10-C), 129,802 (16/22-C), 130,64 (14/18/20/24-C), 132,67 (5'/11'-C), 132,99 (6'/10'-C), 138,14 (1'/4'-C), 140,13 (13/19-C), 155,06 (2/3-C) ppm.

EI-MS: $m/z = 382$ (Molekülpeak)

10.15.3 2,3-Bis(4-fluorophenyl)naphtho[2,3-*g*]chinoxalin (41d)

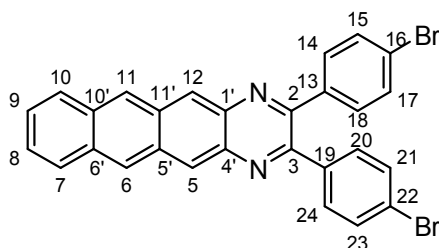


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7,091$ (t, CH_{arom} , 15/17/21/23- H_4), 7,480 (m, CH_{arom} , 8/9- CH_2), 7,579 (m, CH_{arom} , 14/18/20/24- H_4), 8,045 (m, CH_{arom} , 7/10- H_2), 8,776 (s, CH_{arom} , 6/11- H_2), 8,968 (s, CH_{arom} , H_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 115,87$ (d, $^2J_{(\text{C},\text{F})}$ 21,35 Hz, 15/17/21/23-C), 126,51 (8/9-C), 127,49 (6/11-C), 128,19 (5/12-C), 128,64 (7/10-C), 132,15 (d, $^3J_{(\text{C},\text{F})}$ 8,54 Hz, 14/18/20/24-C), 132,34 (5'/11'-C), 132,74 (6'/10'-C), 135,32 (13/19-C), 137,42 (1'/4'-C), 153,31 (2/3-C), 162,81 und 164,80 (d, $^1J_{(\text{C},\text{F})}$ 250,45 Hz, 16/22-C) ppm.

EI-MS: $m/z = 418$ (Molekülpeak)

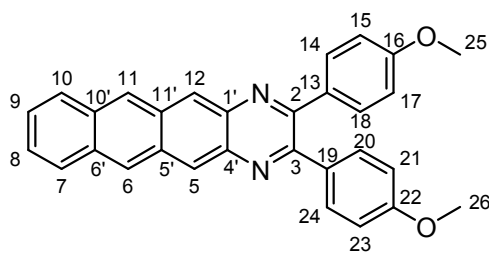
10.15.4 2,3-Bis(4-bromphenyl)naphtho[2,3-*g*]chinoxalin (41e)



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{THF } d_8$, 300 K): $\delta = 7,527$ (m, CH_{arom} , 8/9- H_2), 7,619 (m, CH_{arom} , 14/15/17/18/20/21/23/24- H_8), 8,132 (m, CH_{arom} , 7/10- H_2), 8,916 (s, CH_{arom} , 4/11- H_2), 9,008 (s, CH_{arom} , 5/12- H_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{THF } d_8$, 300 K): $\delta = 125,25$ (16/22-C), 127,75 (8/9-C), 128,82 (6/11-C), 129,57 (5/12-C), 129,99 (7/10-C), 133,03 und 133,50 (14/15/17/18/20/21/23/24-C), 133,93 (5'/11'-C), 134,34 (6'/10'-C), 139,15 (4'/1'-C), 140,23 (13/19-C), 154,48 (2/3-C) ppm.

10.15.5 2,3-Bis(4-methoxyphenyl)naphtho[2,3-*g*]chinoxalin (41f)

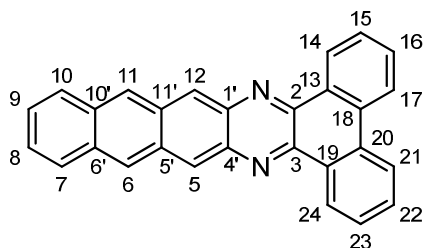


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF d_8 , 300 K): δ = 3,879 (s, CH_3 , 25/26- H_6), 6,969 (d, CH_{arom} , 15/17/21/23- H_2), 7,485 (m, CH_{arom} , 8/9- H_2), 7,662 (d, CH_{arom} , 14/18/20/24- H_4), 8,099 (m, CH_{arom} , 7/10- H_2), 8,844 (s, CH_{arom} , 6/11- H_2), 8,912 (s, CH_{arom} , 5/12- H_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF d_8 , 300 K): δ = 56,35 (25/26-C), 115,01 (15/17/21/23-C), 127,37 (8/9-C), 128,52 (6/11-C), 128,86 (5/12-C), 129,94 (7/10-C), 133,12 (14/18/20/24-C), 133,75 (5'11'-C), 133,89 (13/19-C), 134,05 (6'/10'-C), 139,38 (1'/4'-C), 155,49 (2/3-C), 162,55 (16/22-C) ppm.

EI-MS: m/z = 442 (Molekülpeak)

10.15.6 Dibenzo[a,c]naphtho[2,3-*f*]phenazin (69)

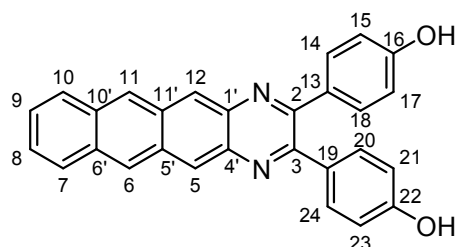


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ = 7,36 (dd, CH_{arom} , 8/9- H_2), 7,60 (m, CH_{arom} , 15/16/22/23- H_4), 7,99 (dd, CH_{arom} , 7/10), 8,52 (d, CH_{arom} , 14/24- H_2), 8,85 (s, CH_{arom} , 5/12- H_2), 9,10 (s, CH_{arom} , 6/11- H_2), 9,29 (dd, CH_{arom} , 17/21- H_2) ppm.

EI-MS: m/z = 380 (Molekülpeak)

Verbindung	E _{onset,red} [V]	E _{onset,ox} [V]	LUMO [eV]	HOMO [eV]	ΔE _{Lücke,CV} [eV]	λ _{max,onset} [nm]	ΔE _{Lücke,opt} [eV]
41a	-1,39	0,99	-3,01	-5,39	2,38	514	2,41
41b	-0,74	1,08	-3,66	-5,48	1,82	567	2,18
41c	-1,21	1,03	-3,19	-5,43	2,24	555	2,23
41d	-1,19	1,12	-3,21	-5,52	2,31	560	2,21
41e	-1,15	1,14	-3,25	-5,54	2,29	563	2,20
41f	-1,24	1,00	-3,16	-5,40	2,24	552	2,25
69	-0,99	1,00	-3,41	-5,40	1,99	616	2,01

10.15.7 2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin (77)

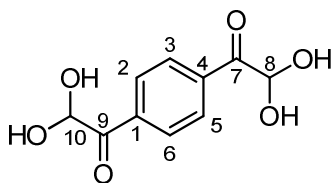


¹H-NMR (500 MHz, THF d₈, 300 K): δ = 6,811 (d, CH_{arom}, 15/17/21/23-H₄), 7,478 (m, CH_{arom}, 8/9-H₂), 7,593 (d, CH_{arom}, 14/18/20/24-H₄), 8,097 (m, CH_{arom}, 7/10-H₂), 8,633 (s, OH; H₂), 8,840 (s, CH_{arom}, 6/11-H₂), 8,886 (s, CH_{arom}, 5/12-H₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, THF d₈, 300 K): δ = 116,47 (15/17/21/23-C), 127,32 (8/9-C), 128,47 (6/11-C), 128,65 (5/12-C), 129,96 (7/10-C), 132,76 (13/19-C), 133,25 (14/18/20/24-C), 133,71 (5'/11'-C), 133,99 (6'/10'-C), 139,47 (1'/4'-C), 155,76 (2/3-C), 160,69 (16/22-C) ppm.

EI-MS: m/z = 414 (Molekülpeak)

10.16 Synthese von 1,4-Diphenyl-diglyoxal (71)



Variante A:

In einem 100-mL-Dreihalskolben werden 1,620 g (10,0 mmol, 1,0 Äq.) 1,4-Diacetylbenzol in 10 mL 1,4-Dioxan gegeben. Zu der Suspension werden 2,220 g (20,0 mmol, 2,0 Äq.) SeO_2 und 0,2 mL dest. Wasser zugefügt. Die Mischung rührt 6 Stunden lang unter Rückfluss. Danach wird sie mit weiteren 10 mL Dioxan verdünnt und heiß filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in dest. Wasser gekocht und dann heiß filtriert. Aus dem Filtrat fällt ein Feststoff aus, der aus 5%iger Essigsäure umkristallisiert wird. Es werden 0,200 g (1,0 mmol, 10%) des Produktes erhalten.

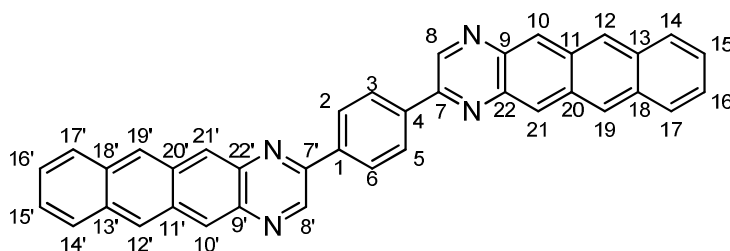
Variante B:

In einem 250-mL-Dreihalskolben werden 4,055 g 1,4-Diacetylbenzol (25,0 mmol, 1,0 Äq.) in 80 mL DMSO gelöst. Dann werden innerhalb von 20 Minuten 17 mL 48%ige HBr zugetropft. Danach wird die Mischung weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung 18 Stunden lang auf 60°C erhitzt. Die Mischung wird auf 600 mL Eiswasser gegossen und dann mit Essigester extrahiert. Über Nacht fällt aus der wässrigen Phase das Produkt aus, das abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Es werden 1,164 g (6,0 mmol, 37%) des gewünschten Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO, 300 K): δ = 5,73 (s, CH, 8/10- H_2), 8,20 (s, CH_{arom} , 2/3/5/6- H_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO, 300 K): δ = 89,5 (8/10-C), 129,23 (2/3/5/6-C), 136,96 (1/4-C), 196,03 (7/9-C) ppm.

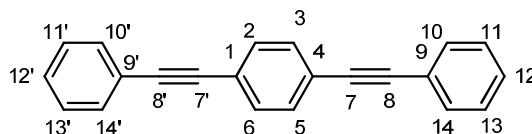
10.17 Synthese von Dimer 68a



In einem 100-mL-Dreihalskolben werden 0,182 g (1,0 mmol, 1,0 Äq.) 1,4-Phenyl-diglyoxal mit 0,430 g (2,1 mmol, 2,1 Äq.) 2,3-Diaminoanthracen in 25 mL THF suspendiert und mit 1 mL Eisessig versetzt. Die Mischung rührt 30 Minuten lang bei 70°C. nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird diese filtriert und der rote Rückstand mit THF gewaschen. Es werden 0,400 g (0,8 mmol, 78%) des roten Produktes erhalten.

ESI-MS: $m/z = 534$ (Molekülpeak)

10.18 Synthese von 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (74)

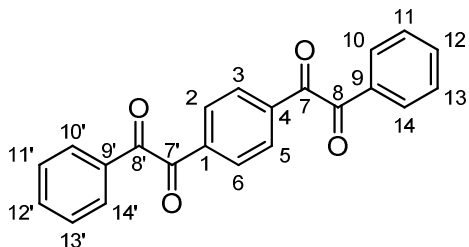


In einem 250-mL-Dreihalskolben werden 5,190 g (22,0 mmol, 1,0 Äq.) 1,4-Dibrombenzol entgast. Danach werden 70 mL frisch destilliertes und entgastes Triethylamin und 30 mL Pyridin zugefügt. Die Mischung wird weitere zweimal entgast und danach werden 0,030 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 0,100 g CuI zugefügt. Die Mischung wird auf 70°C erhitzt. Über einen Zeitraum von zwei Stunden werden dann 5,16 g Phenylacetylen gelöst in 10 mL Pyridin zugetropft. Die Mischung rührt dann 24 Stunden bei 70°C. Nach dem Abkühlen wird die Mischung auf verdünnte Salzsäure gegeben und anschließend filtriert. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und dann gegen dest. Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus *i*-Propanol umkristallisiert. Es werden 1,810 g (6,5 mmol, 30%) eines farblosen Feststoffes als Produkt isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7,33$ (m, CH_{arom} , 11/11'/12/12'/13/13'- H_6), 7,39 (s, CH_{arom} , 2/3/5/6- H_4), 7,52 (m, CH_{arom} , 10/10'14/14') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 91,32\text{-}89,19$ (7/7'/8/8'-C), 123,19-123,12 (1/4/9/9'-C), 128,49 (11/11'/13/13'-C), 128,57 (12/12'-C), 131,62 (2/3/5/6-C), 131,72 (10/10'/14/14'-C) ppm.

10.19 Synthese von 2,2'-(1,4-diphenylen)bis(1-phenylethan-1,2-dion) (75)

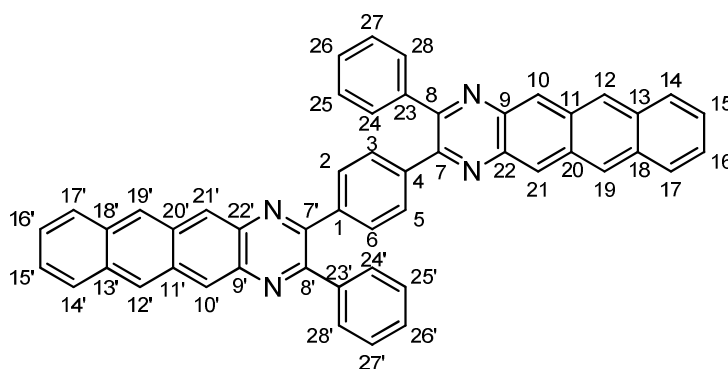


In einem 1-L-Rundkolben werden 1,700 g (6,1 mmol, 1,0 Äq.) 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol in 680 mL Aceton und 100 mL einer Lösung bestehend aus 1,000 g (8,8 mmol) NaHCO_3 und 2,400 g (20 mmol) MgSO_4 in 120 mL dest. Wasser gelöst. Danach werden 3,9 g (24,0 mmol, 4,0 Äq.) KMnO_4 zugegeben. Die Mischung rührt vier Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktion wird durch Zugabe von H_2SO_4 und NaNO_2 abgebrochen und das MnO_2 abfiltriert. Das Filtrat wird mit einer Mischung aus Cyclohexan und Diethylether (1:1) extrahiert. Das organische Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und dann wird die organische Phase nach dem Trocknen mit MgSO_4 am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Danach wird das Rohprodukt in *i*-Propanol umkristallisiert. Es werden 1,330 g (3,9 mol, 64%) des Produktes als gelbe Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7,45$ (m, CH_{arom} , 11/11'/13/13'- H_4), 7,60 (m, CH_{arom} , 12/12'- H_2), 7,89 (m, CH_{arom} , 10/10'14/14'- H_4), 8,03 (s, CH_{arom} , 2/3/5/6- H_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 129,15$ (11/11'/13/13'-C), 129,97 (10/10'14/14'-C), 130,24 (2/3/5/6-C), 132,61 (9/9'-C), 135,23 (12/12'-C), 137,16 (1/4-C), 193,24 (7/7'-C), 193,40 (8/8') ppm.

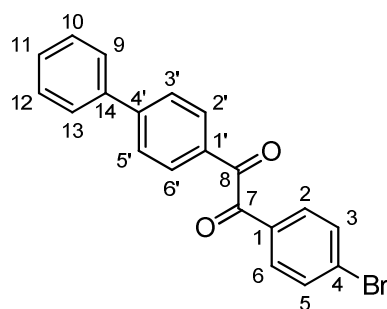
10.20 Synthese von Dimer 68b



In einem 100-mL-Rundkolben werden 0,280 g (1,3 mmol, 2,1 Äq.) 2,3-Diaminoanthracen und 0,215 g (0,6 mmol, 1,0 Äq.) 2,2'-(1,4-Diphenylen)bis(1-phenylethan-1,2-dion) in 30 mL THF (HPLC grade) suspendiert und mit 1 mL Eisessig versetzt. Die Reaktionsmischung rührt 20 Minuten lang bei 70°C. Dabei fällt das Produkt als roter Feststoff aus. Die Mischung wird filtriert und der Rückstand wird mit heißem THF gewaschen. Anschließend wird aus Toluol umkristallisiert. Es werden 0,186 g (0,3 mmol, 42%) des gewünschten Produktes erhalten.

ESI-MS: $m/z = 686$ (Molekülpeak)

10.21 Synthese von 4-Brom-4'-phenylbenzil (81)



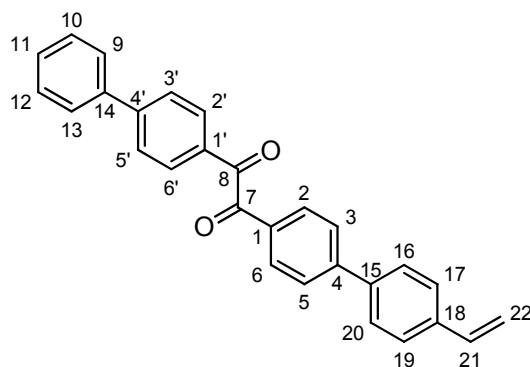
In einem 250-mL-Dreihaskolben werden 2,000 g (5,4 mmol, 1,0 Äq.) 4,4'-Dibrombenzil und 0,660 g (5,4 mmol, 1,1 Äq.) Phenylboronsäure nach dreifachem Entgasen in 120 ml eines entgasten Gemisches aus Toluol und 1M K_2CO_3 -Lösung (aq) gelöst. 0,3 g $Pd(PPh_3)_4$ werden im Argon-Gegenstrom zugefügt und die Reaktionsmischung wird bei 110°C 20 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung dreimal gegen Diethylether extrahiert und danach die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Es werden 2,320 g eines gelben Feststoffes erhalten. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan : $CHCl_3$ 1:1). Es werden 0,920 g (2,5 mmol, 46%) des gelben Produktes isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 7,36 (t, CH_{arom} , 11- H_1), 7,42 (t, CH_{arom} , 10/12- H_2), 7,59 (d, CH_{arom} , 9/13- H_2), 7,63 (d, CH_{arom} , 3/5- H_2), 7,70 (d, CH_{arom} , 3'/5'- H_2), 7,80 (d, CH_{arom} , 2,6- H_2), 7,96 (m, CH_{arom} , 2'/6'- H_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 128,16 (9/13-C), 128,47 (3'/5'-C), 129,54 (11-C), 129,88 (10/12-C), 131,16 (4-C), 131,27 (2'/6'-C), 132,07 (2/6-C), 132,37 (1'-C), 132,72 (1-C), 133,27 (2/4-C), 140,20 (14-C), 148,52 (4'-C), 194,21 (7-C), 194,31 (8-C) ppm.

EI-MS: m/z = 364/265/366 (Molekülpeak mit Isotopenmuster)

10.22 Synthese von 4-p-Vinylphenyl-4'-phenylbezil (83)



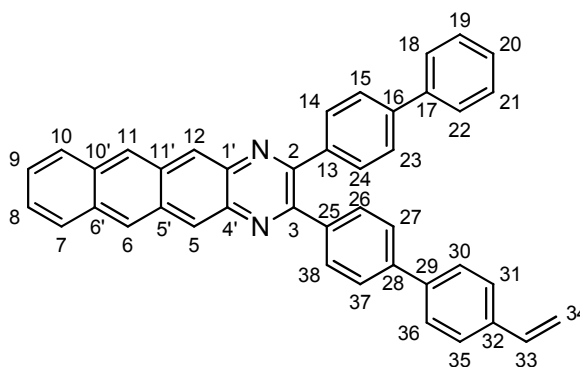
In einem 100-mL-Dreihalskolben werden 0,890 g (2,4 mmol, 1,0 Äq.) 4-Brom-4'-phenylbenzil und 0,390 g (2,7 mmol, 1,1 Äq.) 4-Vinylphenylboronsäure nach dreifachem Entgasen in 60 ml eines entgasten 1:1-Gemisches aus Toluol und 1 M K_2CO_3 -Lösung (aq) gelöst. Anschließend werden 0,300 g $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$ im Argon-Gegenstrom zugefügt und die Mischung rührt bei 110°C für 20 Stunden. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung dreimal gegen Diethylether extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. So werden 1,110 g des gelben Rohproduktes erhalten. Nach der weiteren Reinigung durch Säulen-chromatographie (Cyclohexan : CHCl_3 1:1) werden 0,880 g (2,6 mmol, 93%) des gelben Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 5,33 (d, $\text{CH}_{2,\text{trans}}$, 22- H_1), 5,85 (d, $\text{CH}_{2,\text{cis}}$, 22- H_1), 6,79 (dd, CH_2 , 21- H_1), 7,44 (m, CH_{arom} , 11- H_1), 7,50 (m, CH_{arom} , 10/12- H_2), 7,54 (m, CH_{arom} , 9/13- H_2), 7,66 (m, CH_{arom} , 16/17/19/20- H_4), 7,79 (m, CH_{arom} , 3/3'/5/5'- H_4), 8,07 (m, CH_{arom} , 2/2'/6/6'- H_4) ppm.

$^3\text{J}_{21,\text{cis-22}} = 17,6 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{21,\text{trans-22}} = 10,9 \text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 115,22 (22-C), 127,44 (17/19-C), 128-127,93 (3/3'/6/6'/9/13/16/20-C), 129,25 (11-C), 129,62 (10/13-C), 131,04-131,01 (2/5/2'/5'-C), 132,40-132,39 (1/1'-C), 138,65 (18-C), 139,25 (15-C), 140,05 (14-C), 147,55 (4'-C), 148,12 (4-C), 194,79-194,74 (7/8-C) ppm.

10.23 Synthese von Monomer 76



In einem 100-mL-Kolben werden 0,340 g (1,7 mmol, 1,0 Äq.) 2,3-Diaminoanthracen und 0,670 g (1,7 mmol, 1,0 Äq.) 4-p-Vinylphenyl-4'-phenylbenzil in 30 mL THF und 1 mL Eisessig gelöst und 20 Minuten bei 70°C gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationserdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in CHCl_3 gelöst, dreimal gegen Wasser gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel CHCl_3). Es werden 0,910 g (1,6 mol, 94%) des rotbraunen Produktes erhalten.

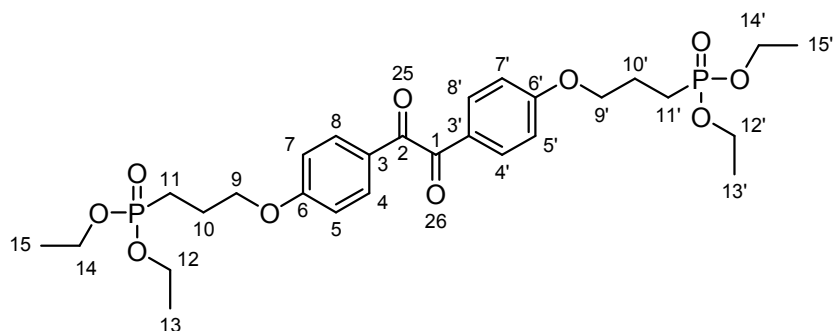
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 5,20 (d, $\text{CH}_{2,\text{cis}}$, 34- H_1), 5,71 (d, $\text{CH}_{2,\text{trans}}$, 34- H_1), 6,68 (dd, CH_2 , 33- H_1), 7,28 (t, CH_{arom} , 20- H_1), 7,41-7,35 (m, CH_{arom} , 8/9/19/21/31/35- H_6), 7,56-7,51 (m, CH_{arom} , 15/18/22/23/27/30/36/37- H_8), 7,63 (m, CH_{arom} , 14/24/26/38- H_4), 7,93 (dd, CH_{arom} , 7/10- H_2), 8,65 (s, CH_{arom} , 6/11- H_2), 8,87 (s, CH_{arom} , 5/12- H_2) ppm.

$^3\text{J}_{33,\text{cis-34}} = 17,6 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{33,\text{cis-34}} = 10,8 \text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 114,29 (33-C), 130,50-126,31 (5/6/7/10/11/12/14/15/18/19/21/22/23/24/26/27/30/31/34/35/36/37/38-C), 142,02-132,41 (1'/4'/5'/6'/8/9/10'/22'/13/16/17/25/28/29/32-C), 154,05-154,00 (2/3-C) ppm.

EI-MS: m/z = 560 (Molekülpeak)

10.24 Synthese von 1,2-Bis(4 [3'-diethoxyphosphoryl]propoxyphenyl)-ethan-1,2-dion (88)

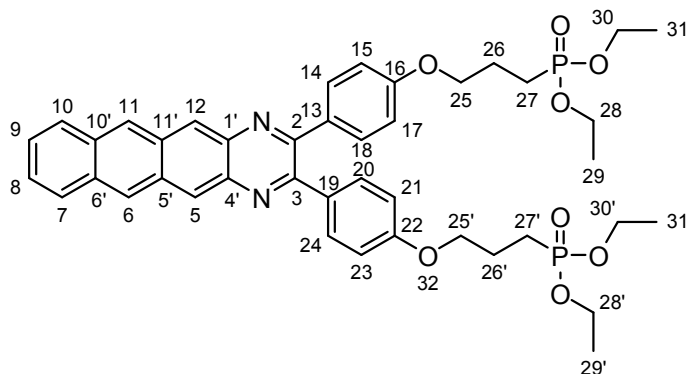


In einem 100-mL-Dreihalskolben werden 0,500 g (2,1 mmol, 1,0 Äq.) 4,4'-Dihydroxybenzil und 1,340 g (4,1 mmol, 2,0 Äq.) CsCO_3 entgast und unter Argonatmosphäre gesetzt. Anschließend werden 15 mL abs. DMF zugefügt und die Mischung 15 Minuten lang bei 20°C gerührt. Danach wird eine Lösung aus 1,065 g (4,1 mmol, 2,0 Äq.) (3-Brompropyl)-phosphonsäurediethylester in 2,5 mL abs. DMF langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung rührt über Nacht bei 20°C. Dann werden 25 mL Dichlormethan und 25 mL dest. Wasser zugefügt und die erhaltene organische Phase wird mit wässriger NaOH und dest. Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert und danach werden die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Auf diesem Wege werden 0,987 g (1,6 mmol, 76%) des gewünschten Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1,284 (t, CH_3 , 13/13'/15/15'- H_{12}), 1,899 (m, CH_2 , 11/11'- H_4), 2,085 (m, CH_2 , 10/10'- H_4), 4,065 (m, CH_2 , 9/9'/12/12'/14/14'- H_{12}), 6,912 (d, CH_{arom} , 7/7'- H_4), 7,885 (d, CH_{arom} , 8/8'- H_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 16,69 ($^3J_{\text{CP}}$ 5,9 Hz, 13/13'/15/15'-C), 21,84 und 22,98 ($^1J_{\text{CP}}$ 142,75 Hz, 11/11'-C), 22,74 ($^2J_{\text{CP}}$ 4,46 Hz, 10/10'-C), 62,02 ($^2J_{\text{CP}}$ 6,75 Hz, 12/12'/14/14'-C), 67,98 ($^3J_{\text{CP}}$ 15,96 Hz, 9/9'-C), 114,99 (7/7'-C), 126,64 (3/3'-C), 132,62 (8/8'-C), 164,28 (6/6'-C), 193,67 (1/2-C) ppm.

10.25 Synthese von 2,3-Bis(4 [3'-diethoxyphosphinyl]propoxyphenyl)-naphtho[2,3-*g*]chinoxalin (89)

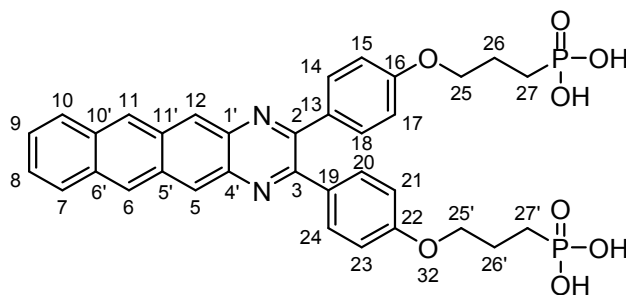


In einem 100-mL-Rundkolben werden 0,891 g (1,5 mmol, 1,0 Äq.) 1,2-Bis(4 [3'-diethoxyphosphoryl]propoxyphenyl)-ethan-1,2-dion in 30 mL THF gelöst und mit 0,309 g (1,5 mmol, 1,0 Äq.) 2,3-Diaminoanthracen versetzt. Danach wird 1 mL Eisessig zugefügt und die Mischung 25 Minuten lang auf 70°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und der erhaltene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und zweimal gegen dest. Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 0,983 g (1,3 mmol, 85%) des gewünschten Produktes erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1,259 (t, CH₃, 29/29'/31/31'-H₁₂), 1,891 (m, CH₂, 27,27'-H₄), 1,997-2,065 (m, CH₂, 26/26'-H₄), 3,664-3,962 (m, CH₂, 25/25'-H₄), 4,012-4,099 (m, CH₂, 28/28'30/30'-H₈), 6,791 (m, CH_{arom}, 15/17/21/23-H₄), 7,351 (m, CH_{arom}, 8/9-H₂), 7,457 (d, CH_{arom}, 14/18/20/24-H₄), 7,918 (m, CH_{arom}, 7/10-H₂), 8,621 (s, CH_{arom}, 6/11-H₂), 8,788 (s, CH_{arom}, 5/12-H₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 16,77 (29/29'31/31'-C), 22,01 und 23,15 (¹J_(CP) 143,5 Hz, 27/27'-C), 22,94 (²J_(CP) 4,79 Hz, 26/26'-C), 62,14 (²J_(CP) 6,14 Hz, 28/28'30/30'-C), 67,68 (³J_(CP) 16,42 Hz, 25/25'-C), 114,55 (15/17/21/23-C), 126,17 (8/9-C), 127,23 (6/11-C), 127,65 (5/12-C), 128,56 (7/10-C), 131,66 (14/18/20/24-C), 132,14 (5'/11'-C), 132,19 (13/19-C), 132,44 (6'/10'-C), 137,63 (1'/4'-C), 154,22 (2/3-C), 159,96 (16/22-C) ppm.

10.26 Synthese von 2,3-Bis(4 [3'-dihydroxyphosphinyl]propoxyphenyl)-naphtho[2,3-g]chinoxalin (78)



In einem 100-mL-Dreihalskolben werden 0,500 g (0,6 mmol, 1,0 Äq) 2,3-Bis(4 [3'-diethoxyphosphinyl]propoxyphenyl)-naphtho[2,3-g]chinoxalin entgast und unter Argonatmosphäre in 30 mL abs. Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung werden dann 1,5 mL (1,680 g, 10,9 mmol, 18,0 Äq.) Bromtrimethylsilan zugetropft. Die Mischung rührt bei 20°C im Dunkeln über Nacht. Anschließend werden 200 mL dest. Wasser der Reaktionsmischung zugefügt. Danach wird die Mischung filtriert und der erhaltene Rückstand mit dest. Wasser und *n*-Hexan gewaschen. Das erhaltene Produkt wird getrocknet. Es werden 0,200 g (0,3 mmol, 50%) 2,3-Bis(4 [3'-dihydroxyphosphinyl]propoxyphenyl)-naphtho[2,3-g]chinoxalin erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 300 K): δ = 1,701-1,769 (m, CH₂, 27/17'-H₄), 1,935-2,016 (m, CH₂, 26/26'-H₄), 4,117 (m, CH₂, 25/25'-H₄), 6,991 (d, CH_{arom}, 15/17/21/23-H₄), 7,524-7,566 (m, CH_{arom}, 8/9/14/18/20/24-H₆), 8,141 (m, CH_{arom}, 7/10-H₂), 8,962 (m, CH_{arom}, 5/6/11/12-H₄) ppm.

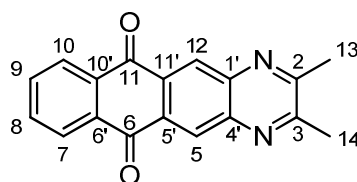
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO, 300 K): δ = 23,77 (²J_(CP) 3,33 Hz, 26/26'-C), 24,38 und 25,48 (¹J_(CP) 137,59 Hz, 27/27'-H₄), 68,54 (³J_(CP) 16,68 Hz, 25/25'-C), 114,98 (15/17/21/23-C), 127,06 (8/9-C), 127,72/127,83 (5/6/11/12-C) 129,06 (7/10-C), 132,14-132,20 (5'/11'/13/14/18/19/20/24), 132,55 (6'/10'-C), 137,65 (1'/4'-C), 154,56 (2/3-C), 160,28 (16/22-C) ppm.

ESI-MS: m/z = 659 [M+H]⁺

10.27 Funktionalisierung der ZnO-Partikel mit der Phosphonsäure 78

Eine gesättigte Lösung bestehend aus 0,011 g der Phosphonsäure **78** in 4 mL Methanol wird durch einen Spritzenfilter (0,45 μm PTFE) in 5 mL der ZnO-Nanopartikel-Dispersion in Methanol ($c = 11 \text{ mg/mL}$) getropft. Dabei bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Die überstehende Lösung wird ab dekantiert und danach wird der Niederschlag dreimal mit 5 mL Methanol und zweimal mit 10 mL Methanol gewaschen. Danach werden die funktionalisierten Partikel in 30 mL Methanol redispersiert und dann zentrifugiert. Dieser Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt. Danach werden die gereinigten, funktionalisierten Partikel bei 40°C im Vakuum getrocknet.

10.28 Synthese von 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalin-6,11-dion (**56b**)

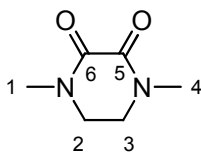


0,362 g (1,5 mmol, 1,0 Äq.) 2,3-Diaminoathrachinon werden in 40 mL THF gelöst und mit 1,3 mL (15,0 mmol, 10 Äq.) 2,3-Butandion und 0,5 mL Eisessig versetzt. Die Mischung rührt 50 Minuten bei 70°C. Danach wird die Mischung abgekühlt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Es konnten 0,347 g (1,2 mmol, 80%) 2,3-Dimethylnaphtho[2,3-g]chinoxalin-6,11-dion isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF-d_8 , 300 K): $\delta = 2,66$ (s, CH_3 , 13/14- H_6), 7,77 (dd, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 8/9- H_2), 8,24 (dd, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 7/10- H_2), 8,69 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 5/15- H_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, THF-d_8 , 300 K): $\delta = 22,2$ (13/14-C), 126,6 (7/10-C), 128,3 (5/12-C), 132,1 (5'/11'-C), 133,6 (8/9-C), 134,0 (6'/10'-C), 142,8 (1'/4'-C), 157,2 (2/3-C), 181,1 (6/11-C) ppm.

10.29 Synthese von 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (95)^[144]



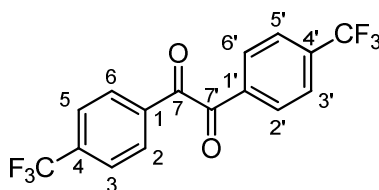
Nach der Literaturvorschrift werden 9,840 g (111,0 mmol, 1,0 Äq.) N,N-Dimethylamin in 60 mL trockenem Diethylether gelöst und dann mit 16,309 g (15,1 mL, 111,0 mmol, 1,0 Äq.) Diethyloxalat versetzt. Die klare Reaktionslösung rührt 12 Stunden lang bei Raumtemperatur. Währenddessen fällt das farblose Produkt aus. Die Reaktionsmischung wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und anschließend wird das Produkt getrocknet. Auf diese Weise werden 14,121 g (99,3 mmol, 89%) des farblosen kristallinen Produktes erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3,06 (s, CH₃, 1,4-H₆), 3,55 (s, CH₂, 2/3-H₄) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 34,98 (1/4-C), 46,14 (2/3-C), 157,54 (5/6-C) ppm.

EI-MS: m/z = 142 (Molekülpeak)

10.30 4,4'-Bis(trifluormethyl)benzil (92)^[144]

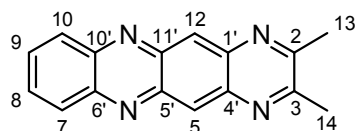


In Anlehnung an die Literaturvorschrift werden im Argon-Gegenstrom 25,0 g (27,5 mL, 111,0 mmol, 2,0 Äq.) 4-Brombenzotrifluorid mit 200 mL abs. THF gemischt und auf -78°C abgekühlt. Anschließend werden 70 mL (111,0 mmol, 2,0 Äq.) *n*-Butyllithium (1,6M in Hexan) langsam zugetropft. Die Mischung rührt eine Stunde bei -78°C, danach wird eine Suspension aus 7,890 g (55,5 mmol, 1,0 Äq.) 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion in 50 mL abs. THF zugefügt. Die Reaktionsmischung wird langsam aufgetaut. Bei Raumtemperatur werden dann 350 mL 10%ige Salzsäure zugefügt. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase getrennt und die wässrige Phase wird sechsmal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend am

Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 0,214 g (0,6 mmol, 1%) des gewünschten Produktes erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7,74 (m, CH_{arom}, 3/3'/5/5'-H₄), 8,05 (m, CH_{arom}, 2/2'/6/6'-H₄) ppm.

10.31 Synthese von 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (44a)



In einem 100-mL-Rundkolben werden 0,810 g (3,8 mmol, 1,0 Äq.) 2,3-Diaminophenazin in 50 mL THF suspendiert und mit 2 mL Eisessig versetzt. Dann werden 3,5 mL (40,0 mmol, 10,0 Äq.) 2,3-Butandion zugefügt und zwei Stunden bei 70°C gerührt. Währenddessen fällt ein dunkel-gelber Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Der erhaltene gelbe Feststoff wird mit Methanol und THF gewaschen. Es werden 0,615 (2,4 mmol, 62%) 2,3-Dimethylpyrazino[2,3-*b*]phenazin erhalten

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2,845 (s, CH₃, 13/14-H₆), 7,857 (m, CH_{arom}, 8/9-H₂), 8,273 (m, CH_{arom}, 7/10-H₂), 9,009 (s, CH_{arom}, 5/12-H₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 24,33 (13/14-C), 128,41 (5/12-C), 130,29 (7/10-C), 131,62 (8/9-C), 140,81 (1'/4'-C), 141,99 (11'/5'-C), 145,21 (6'/10'-C), 157,02 (2/3-C) ppm.

EI-MS: *m/z* = 260 (Molekülpeak)

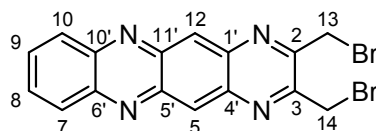
10.32 Synthese der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine 44b-e in Methanol

In einem 100-mL-Zweihalskolben werden eine Äquivalent 2,3-Diaminophenazin in der entsprechenden Menge Methanol (55 mL Methanol pro 0,5 g 2,3-Diaminophenazin) suspendiert und mit ebenfalls einem Äquivalent des gewünschten Diketons versetzt. Anschließend werden 2 mL Eisessig zugefügt. Die Reaktionsmischung rührt die in der Tabelle angegebene

Zeit, wobei das gewünschte Produkt ausfällt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und der Rückstand mit Methanol gewaschen.

R	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Ausbeute [%]
CH ₂ Br	70	45	18
C ₆ H ₅	70	360	65
C ₆ H ₄ F	70	47	72
C ₆ H ₄ CF ₃	70	30	53
45	70	390	40

10.32.1 2,3-Bis(bromomethyl)pyrazino[2,3-*b*]phenazin (44b)

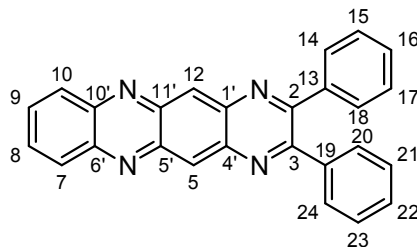


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4,944 (s, CH₂, 13/14-H₄), 7,829 (dd, CH_{arom}, 8/9-H₂), 8,215 (dd, CH_{arom}, 7/10-H₂), 9,071 (s, CH_{arom}, 5/12-H₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): 30,91 (13/14-C), 130,00 (5/12-C), 130,44 (7/10-C), 132,39 (8/9-C), 140,13-142,49 (1'/4'/5'/11'-C), 145,97 (6'/10'-C), 153,19 (2/3-C) ppm.

EI-MS: m/z = 418 (Molekülpeak)

10.32.2 2,3-Diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (44c)

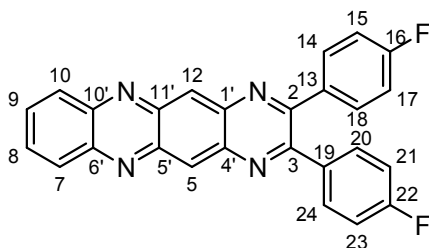


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): 7,394 (t, CH_{arom}, 15/17/21/23-H₄), 7,445 (t, CH_{arom}, 16/22-H₂), 7,638 (d, CH_{arom}, 14/18/20/24-H₄), 7,863 (m, CH_{arom}, 8/9-H₂), 8,281 (m, CH_{arom}, 7/10-H₂), 9,214 (s, CH_{arom}, 5/12-H₂) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): 128,69 (15/17/21/23-C), 129,53 (5/12-C), 130,03 (16/22-C), 130,29 (14/18/20/24-C), 130,39 (7/10-C), 131,85 (8/9-C), 138,99 (13/19-C), 140,48/142,52 (1'/4'/5'/11'-C), 145,49 (6'/10'-C), 156,27 (2/3-C) ppm.

EI-MS: m/z = 384 (Molekülpeak)

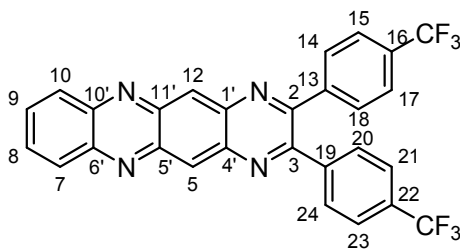
10.32.3 2,3-Bis(4-fluorophenyl)pyrazino[2,3-*b*]phenazin (44d)



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7,115 (m, CH_{arom} , 15/17/21/23- H_4), 7,637 (m, CH_{arom} , 14/18/20/24- H_4), 7,874 (m, CH_{arom} , 8/9- H_2), 8,285 (m, CH_{arom} , 7/10- H_2), 9,196 (s, CH_{arom} , 5/12- H_2) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, THF d^8 , 300 K): δ = 116,04 (d, $^2J_{(\text{C},\text{F})}$ 21,54 Hz, 15/17/21/23-C), 129,52 (5/12-C), 130,35 (7/10-C), 132,05 (8/9-C), 132,38 (d, $^3J_{(\text{C},\text{F})}$ 8,45 Hz, 14/18/20/24-C), 134,92 (d, $^4J_{(\text{C},\text{F})}$ 3,73 Hz, 13/19-C), 140,32 und 142,52 (1'/4'/5'/11'-C), 145,60 (6'/10'-C), 154,89 (2/3-C), 163,16 und 165,14 (d, $^1J_{(\text{C},\text{F})}$ 251,04 Hz, 16/22-C) ppm.

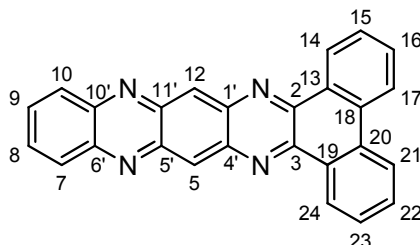
10.32.4 2,3-Bis(4-(trifluormethyl)phenyl)pyrazino[2,3-*b*]phenazin (44f)



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7,699 (d, CH_{arom} , 15/17/21/23- H_4), 7,770 (d, CH_{arom} , 14/18/20/24- H_4), 7,905 (m, CH_{arom} , 8/9- H_2), 8,300 (m, CH_{arom} , 7/10- H_2), 9,272 (s, CH_{arom} , 5/12- H_2) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 123,18 (CF₃-C) 125,93 (15/17/21/23-C), 130,10 (5/12-C), 130,38 (7/10-C), 130,66 (14/18/20/24-C), 132,32 (16/22-C), 132,39 (8/9-C), 140,11 (5'11'-C), 141,93 (13/19-C), 142,58 (1'4'-C), 145,76 (6'10'-C), 154,22 (2/3-C) ppm.

10.32.5 Dibenzo[a,c]chinoxalino[2,3-*f*]phenazin (45)



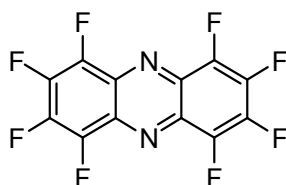
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.672-7.831 (m, CH_{arom}, 8/9/15/16/22/23-H₆), 8.237 (m, CH_{arom}, 7/10-H₂), 8.440 (dd, CH_{arom}, 14/24-H₂), 9.345 (s, CH_{arom}, 5/12-H₂), 9.389 (dd, CH_{arom}, 17/21-H₂) ppm.

EI-MS: m/z = 382 (Molekülpeak)

Elementaranalyse: C: 81,66 N: 14,65 H: 3,69 (berechnet)

C: 81,05 N: 14,58 H: 3,77 (gefunden)

10.33 Synthese von Octafluorphenazin (106)



In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 10,0 g (55,0 mmol, 1,0 Äq.) Pentafluoranilin in 300 mL Toluol gelöst. Anschließend werden 50,0 g (113,0 mmol, 2,0 Äq.) Blei(IV)acetat zugefügt und die Mischung eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Danach wird die Mischung abgekühlt und mit 50%ige Essigsäure, destilliertem Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wird als mobile Phase ein Gemisch aus Toluol und Cyclohexan (1:1) verwendet. Auf diese Weise werden 1,500 g (4,6 mmol, 17%) des gelben Produktes erhalten.

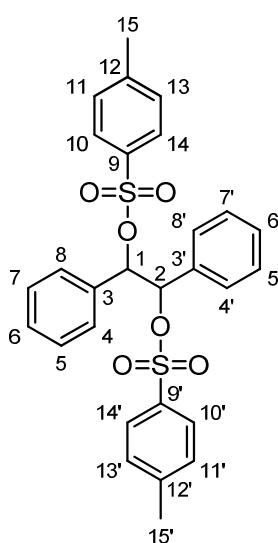
R_f: 0,43 (Toluol/Cyclohexan 1:1)

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃, 300K): δ = -149,52 (m, 4 F, CF); -146,61 (m, 4 F, CF) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 131,45 (4 C, C_{quartär}); 140,23 / 141,64 / 142,34 / 143,74 (8 C, CF) ppm.

EI-MS: m/z = 324 (Molekülpeak)

10.34 Synthese von 1,2-Diphenyl-1,2-ditosyloxyethan ^[153]

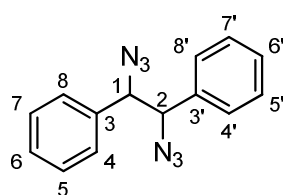


Nach der Literaturvorschrift^[153] werden in einen 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter 15,0 g (70,0 mmol, 1,0 Äq.) meso-Hydrobenzoin eingewogen, entgast und in 45 mL abs. Pyridin gelöst. Bei 0°C wird zu der erhaltenen Suspension eine Lösung aus 32,0 g (170,0 mmol, 2,4 Äq.) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 33 mL abs. Pyridin langsam zugetropft. Die Mischung rührt 94 Stunden lang bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 200 mL Eiswasser gegeben und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit verdünnter HCl (10%), Natriumhydrogencarbonatlösung und destilliertem Wasser gewaschen und danach mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und das Rohprodukt wird mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Cyclohexan (1:1) gewaschen, wodurch 24,160 g (46,2 mmol, 66%) des gewünschten Produktes erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 2,29 (s, CH_3 , 15/15'- H_6); 5,49 (s, CH, 1/2- H_2); 6,87 (d, CH_{arom} , 10/10'/14/14'- H_4); 7,05 (m, CH_{arom} , 4/4'/5/5'/7/7'/8/8'- H_8); 7,15 (m, CH_{arom} , 6/6'- H_2); 7,38 (d, CH_{arom} , 11/11'/13/13'- H_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 21,92 (15/15'-C); 83,82 (1/2-C); 128,09 / 128,13 / 128,40 / 129,26 / 129,83 (4/4'/5/5'/6/6'/7/7'/8/8'/10/10'/11/11'/13/13'/14/14'-C); 133,85 / 144,87 (3/3'/9/9'/12/12'-C) ppm.

10.35 Synthese von 1,2-Diphenylethan-1,2-diazid^[153]

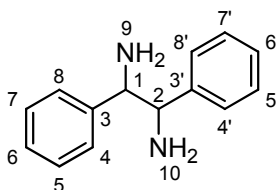


Nach der Literaturvorschrift^[153] werden in einem 500-mL-Rundkolben 24,160 g (50,0 mmol, 1,0 Äq.) 1,2-Diphenyl-1,2-ditosyloxyethan und 7,800 g (120,0 mmol, 2,4 Äq.) Natriumazid in 250 mL DMF gelöst und fünf Stunden lang bei 90°C gerührt. Danach wird die Mischung abgekühlt und mit 500 mL dest. Wasser versetzt. Die erhaltene Mischung wird viermal mit Diethylether extrahiert und die erhaltene organische Phase wird mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das erhaltene Öl kristallisiert beim Stehen aus. So werden 4,320 g (16,4 mmol, 36%) von 1,2-Diphenylethan-1,2-diazid erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 4,61 (s, CH, 1/2- H_2); 7,18-7,20 (m, CH_{arom} , 4/4'/8/8'- H_4); 7,28-7,33 (m, CH_{arom} , 5/5'/6/6'/7/7'-C) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 70,04 (1/2-C); 128,30 (4/4'/8/8'-C); 129,04 (5/5'/7/7'-C); 129,20 (6/6'-C) 136,24 (3/3'-C; C_{quart}) ppm.

10.36 Synthese von 1,2-Diphenylethan-1,2-diamin^[153]

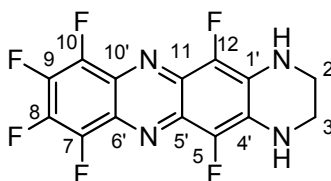


Nach der Literaturvorschrift^[153] werden in einem 500-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler unter Argonatmosphäre 5,110 g (140,0 mmol, 7 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid in 100 mL Diethylether suspendiert. Zu der Suspension wird langsam eine Lösung aus 4,320 g (20,0 mmol, 1,0 Äq.) 1,2-Diphenylethan-1,2-diazid und 150 mL Diethylether zutropft. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden lang unter Rückfluss gekocht und anschließend für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird langsam dest. Wasser zur Lösung gegeben, um das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid zu zerstören. Anschließend wird die Mischung filtriert und das Filtrat mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird dann am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Auf diese Weise werden 1,270 g (6,0 mmol, 37%) von 1,2-Diphenylethan-1,2-diamin erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 1,35 (s_{breit}, NH₂, 9/10-H₄); 4,02 (s, CH, 1/2-H₂); 7,19-7,23 (m, CH_{arom}, 6/6' H₂); 7,26-7,32 (m, CH_{arom}, 4/4'/5/5'/7/7'/8/8'-H₈) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 63,19 (1/2-C); 127,97 (4/4'/6/6'/8/8'-C); 128,79 (5/5'/7/7'-C); 143,31 (3/3'-C, C_{quart}) ppm.

10.37 Synthese von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-1,2,3,4-tetrahydropyrazino[2,3-*b*]phenazin (105a)



In einem 100-mL-Dreihalskolben werden 0,500 g (1,5 mmol, 1,0 Äq.) Ocatfluorphenazin in 53 mL DMF gelöst und mit 0,176 g Triethylamin versetzt. Die Mischung wird entgast und danach werden 0,2 mL (2,9 mmol, 2,0 Äq.) Ethylendiamin im Argon-Gegenstrom zu der

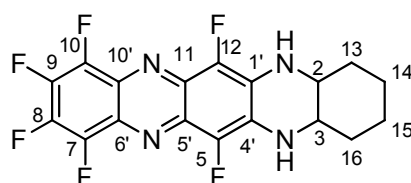
Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wird nach 25 Stunden mit Essigester versetzt und gegen dest. Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, Anschließend wird das Produkt mit heißem Chloroform gewaschen. Es werden 0,423 g (1,2 mmol, 80%) des gewünschten Produktes erhalten.

^{19}F -NMR (282 MHz, THF d^8 , 300K): $\delta = -158,09$ (m, 2 F, CF); $-163,13$ (m, 2 F, CF); $-165,68$ (s, 2 F, CF) ppm.

^1H -NMR (300 MHz, THF d^8 , 300K): $\delta = 3,57$ (s, CH_2 , 2/3- H_4), $6,97$ (s, NH, H_2) ppm.

EI-MS: $m/z = 343$ (Molekülpeak)

10.38 Synthese von 6,8,9,10,11,13-Hexafluor-1,2,3,4,4a,5,14,14a-octahydrochinoxalino[2,3-*b*]phenazin (105b)

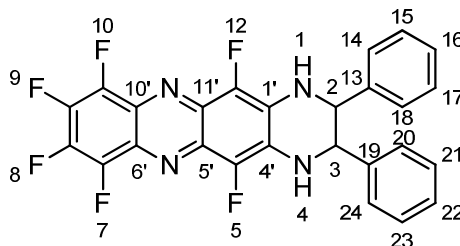


In einem 100-mL-Dreihalskolben werden 0,500 g (1,5 mmol, 1,0 Äq.) Octafluorphenazin in 53 mL DMF gelöst und mit 0,173 g Triethylamin versetzt. Anschließend werden 0,225 g (1,8 mmol, 1,2 Äq.) Cyclohexandiamin zugefügt. Die Mischung rührt bei Raumtemperatur, wobei ein roter Feststoff ausfällt. Nach 25 Stunden wird die Mischung filtriert und das Filtrat wird mit Essigester gegen Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Dichlormethan umkristallisiert. Es werden 0,300 g (0,8 mmol, 49%) des gewünschten Produktes erhalten.

^{19}F -NMR (282 MHz, THF d^8 , 300K): $\delta = -156,12$ (m, 2 F, CF); $-160,97$ (m, 2 F, CF); $-162,31$ (s, 2 F, CF) ppm.

EI-MS: $m/z = 398$ (Molekülpeak)

10.39 Synthese von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrazino[2,3-*b*]phenazin (105c)



In einem 250-mL-Rundkolben werden 0,910 g (3,0 mmol, 1,0 Äq.) Octafluorphenazin in 120 mL DMF gelöst und mit 0,310 g (3,0 mmol, 1,0 Äq.) Triethylamin versetzt. Zu der Lösung werden 0,710 g (3,0 mmol, 1,0 Äq.) 1,2-Diphenylethan-1,2-diamin gegeben. Die Mischung rührt 19 Stunden bei Raumtemperatur wobei ein roter Feststoff ausfällt. Die Reaktion wird in 500 mL dest. Wasser gegeben und anschließend zweimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird destillativ abgetrennt. Der erhaltene Feststoff wird aus Chloroform umkristallisiert. Es werden 1,200 g (2,4 mmol, 86%) 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrazino[2,3-*b*]phenazin erhalten.

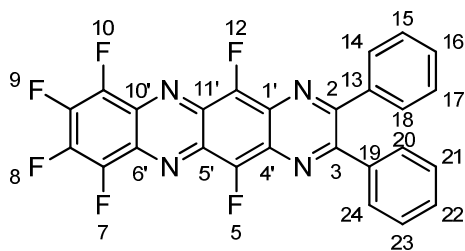
^{19}F -NMR (282 MHz, THF d^8 , 300K): δ = -156,13 (m, 2 F, CF); -160,6 (m, 2 F, CF); -161,65 (s, 2 F, CF) ppm.

^1H -NMR (500 MHz, THF d^8 , 300K): δ = 4,92 (s, CH, 2/3- H_2); 6,81 (d, CH_{arom} , 14/18/20/24- H_4); 7,01 (t, CH_{arom} , 15/17/21/23- H_4); 7,06 (t, CH_{arom} , 16/22 H_2); 7,27 (s_{breit} , NH, 1/4- H_2) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, THF d^8 , 300K): δ = 60,19 (2/3-C); 129,43 (15/16/17/21/22/23-C); 129,80 (14/18/20/24-C); 131,42 (1'/4'-C, C_{quart}); 136,56-138,57 (d, 5/12-C, CF); 140,43 (13/19-C, C_{quart}) ppm.

EI-MS: m/z = 496 (Molekülpeak)

10.40 Synthese von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (100c)



In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 0,900 g (2,0 mmol, 1,0 Äq.) 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrazino[2,3-*b*]phenazin entgast und in 70 mL abs. Xylol suspendiert. Zu der orangenen Suspension werden 4,110 g (18,0 mmol, 10 Äq.) 1,2-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon gegeben. Die Reaktionsmischung rührt 30 Minuten lang bei 130°C. Danach wird die Mischung abgekühlt und mit 30 mL Essigester versetzt. Die Mischung wird filtriert und das so erhaltene Rohprodukt wird mit heißem THF gewaschen. Auf diese Weise werden 0,320 g (0,7 mmol, 36%) von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin erhalten. Das Produkt wird zur weiteren Reinigung bei einem Druck von 10^{-3} mbar und einer Temperatur von 215°C sublimiert.

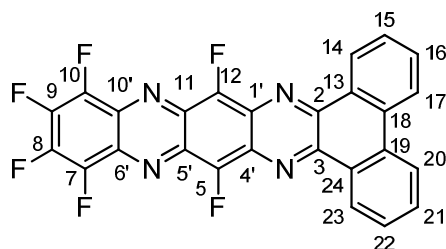
^{19}F -NMR (282 MHz, THF d^8 , 300K): δ = -135,95 (s, 2 F; CF); -150,89 (m, 2 F, CF); -153,34 (m, 2 F, CF) ppm.

^1H -NMR (500 MHz, THF d^8 , 300K): δ = 7,28 (t, CH_{arom} , 15/17/21/31- H_4); 7,36 (t, CH_{arom} , 16/22- H_2); 7,61 (d, CH_{arom} , 14/18/20/24- H_4) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, THF d^8 , 300K): δ = 129,89 (15/17/21/31-C); 129,98 (16/22-C); 131,98 (14/18/20/24-C) ppm.

EI-MS: m/z = 492 (Molekülpeak)

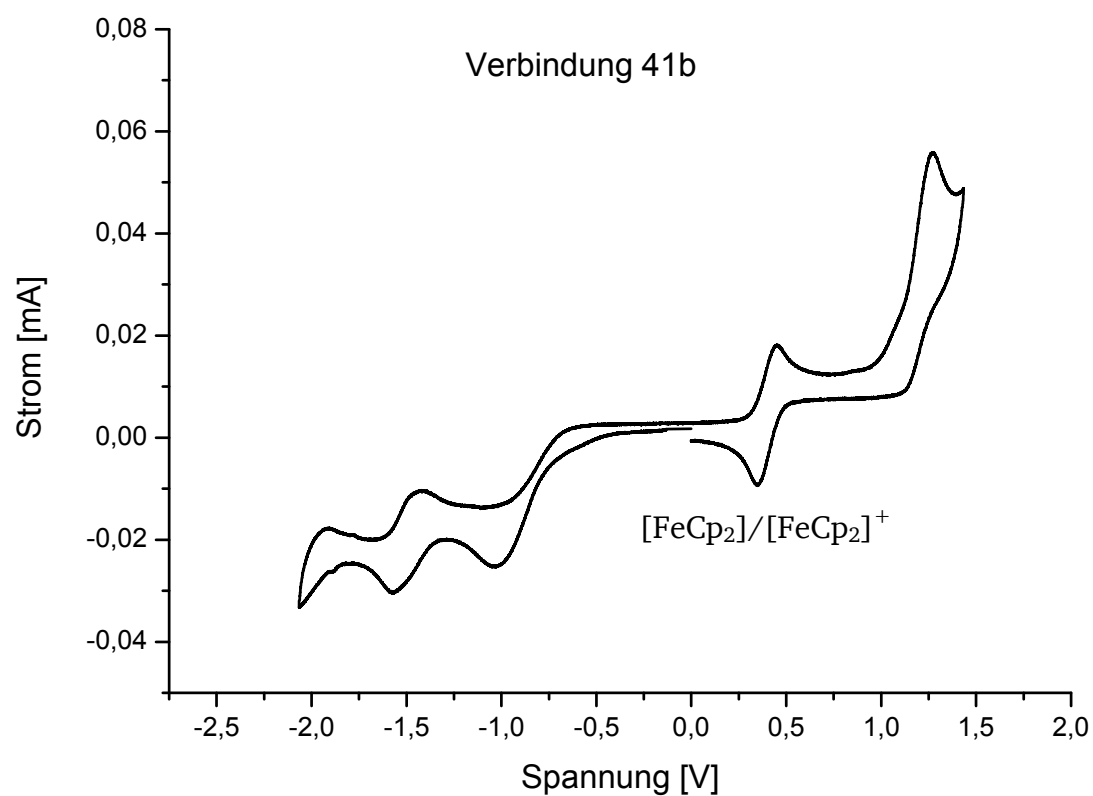
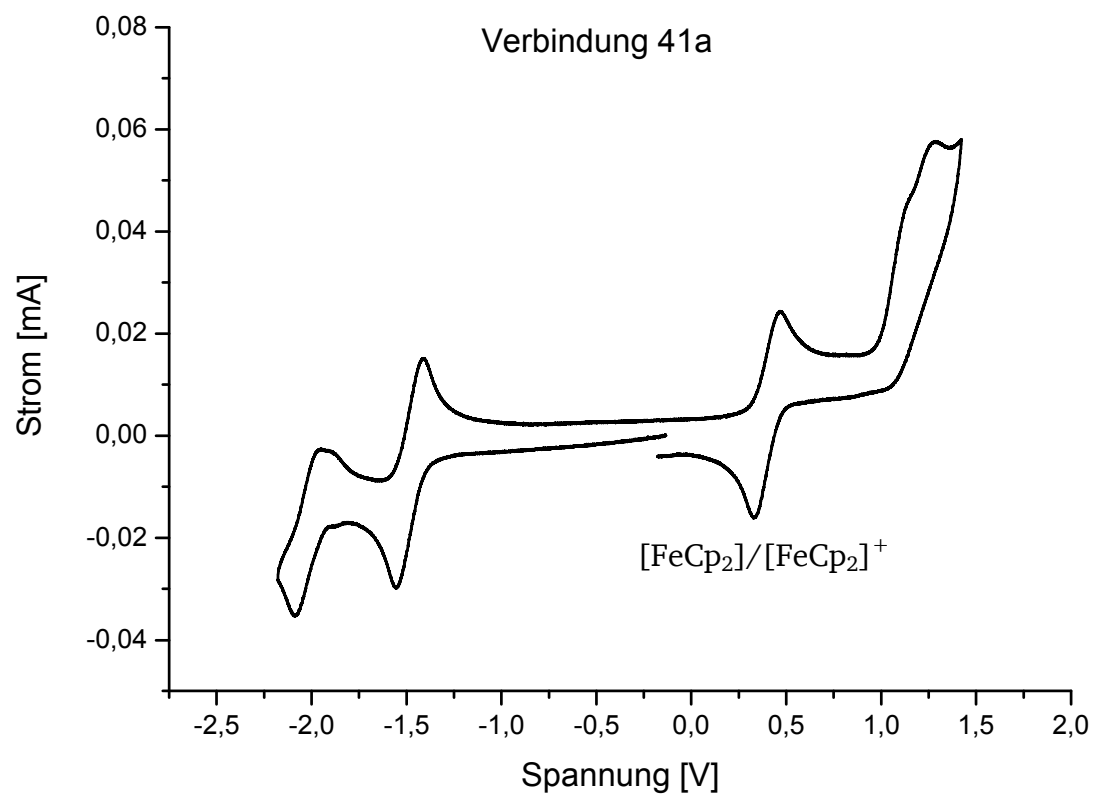
10.41 10,12,13,14,15,17-Hexafluordibenzo[a,c]chinoxalino[2,3-*f*]phenazin (119)

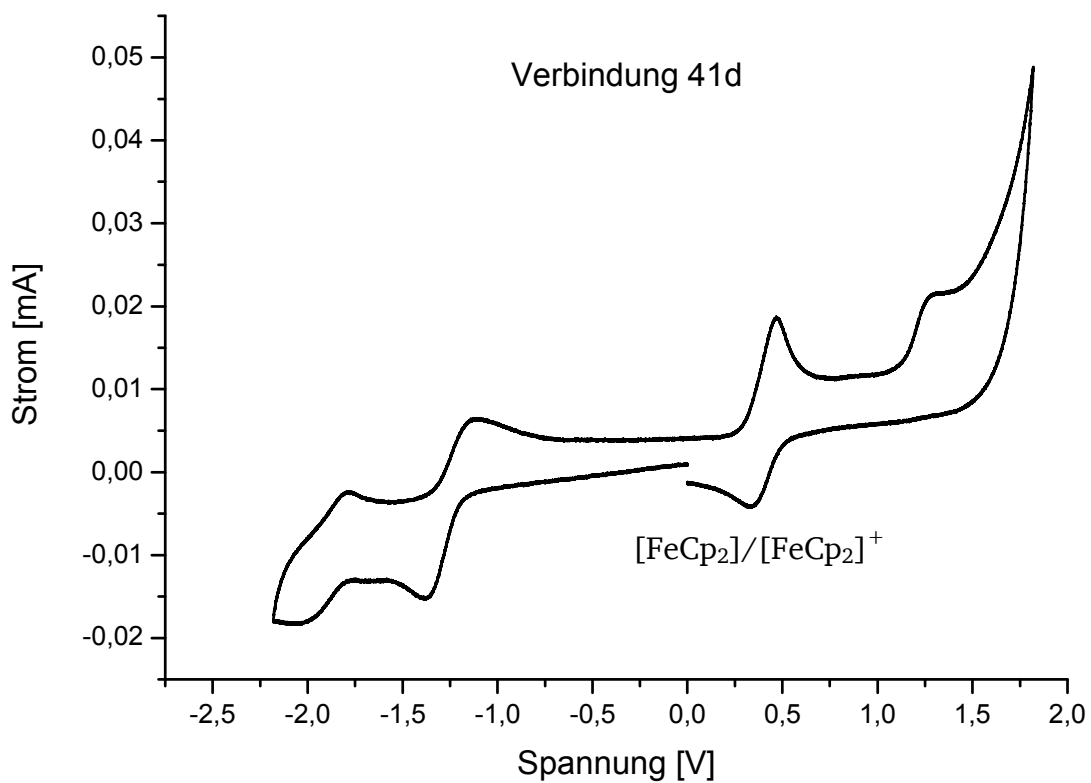
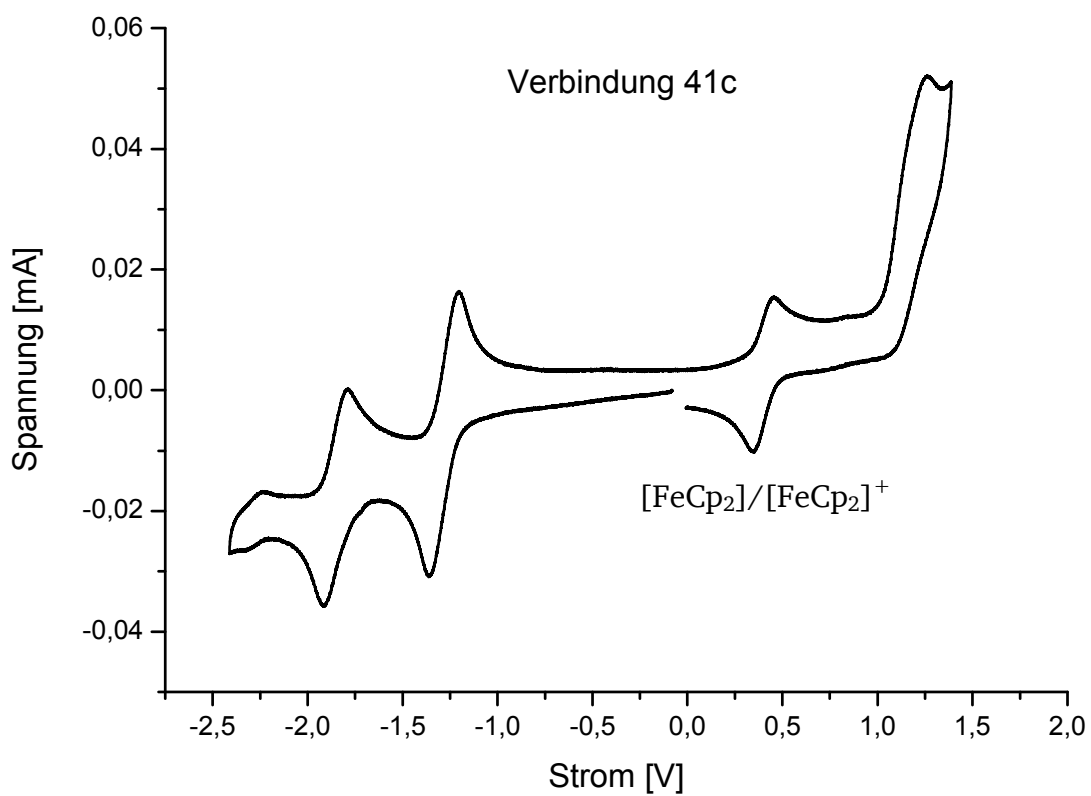


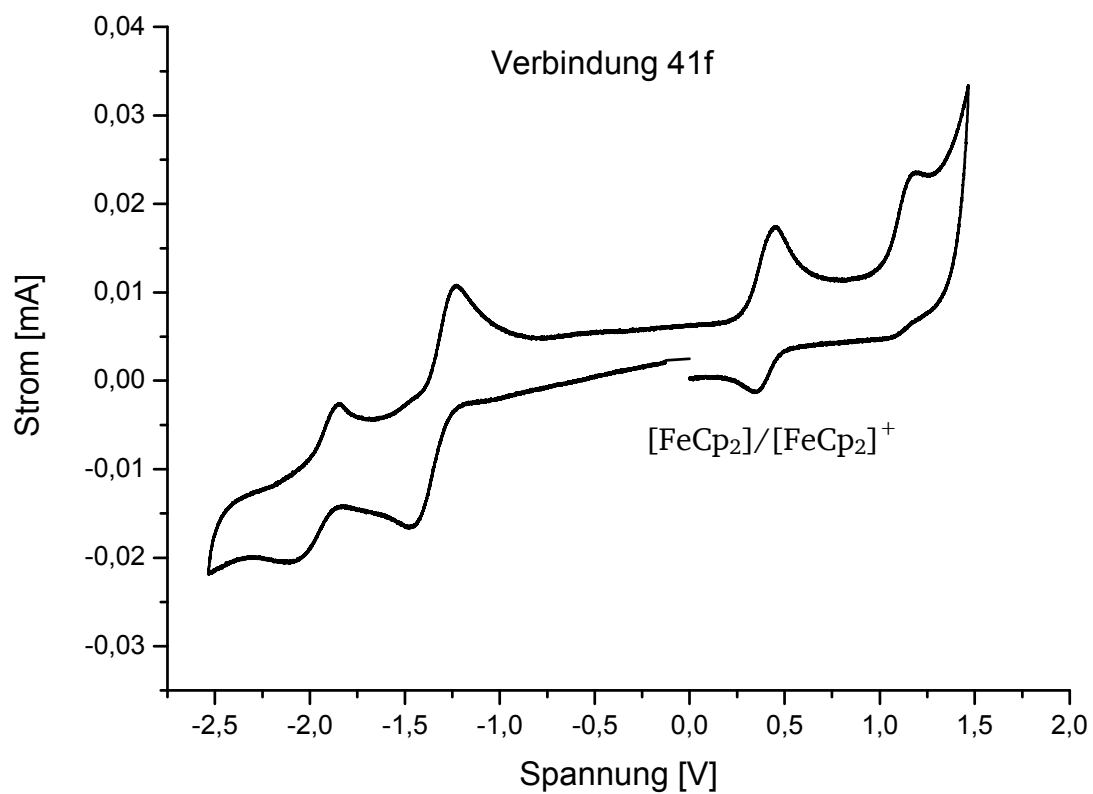
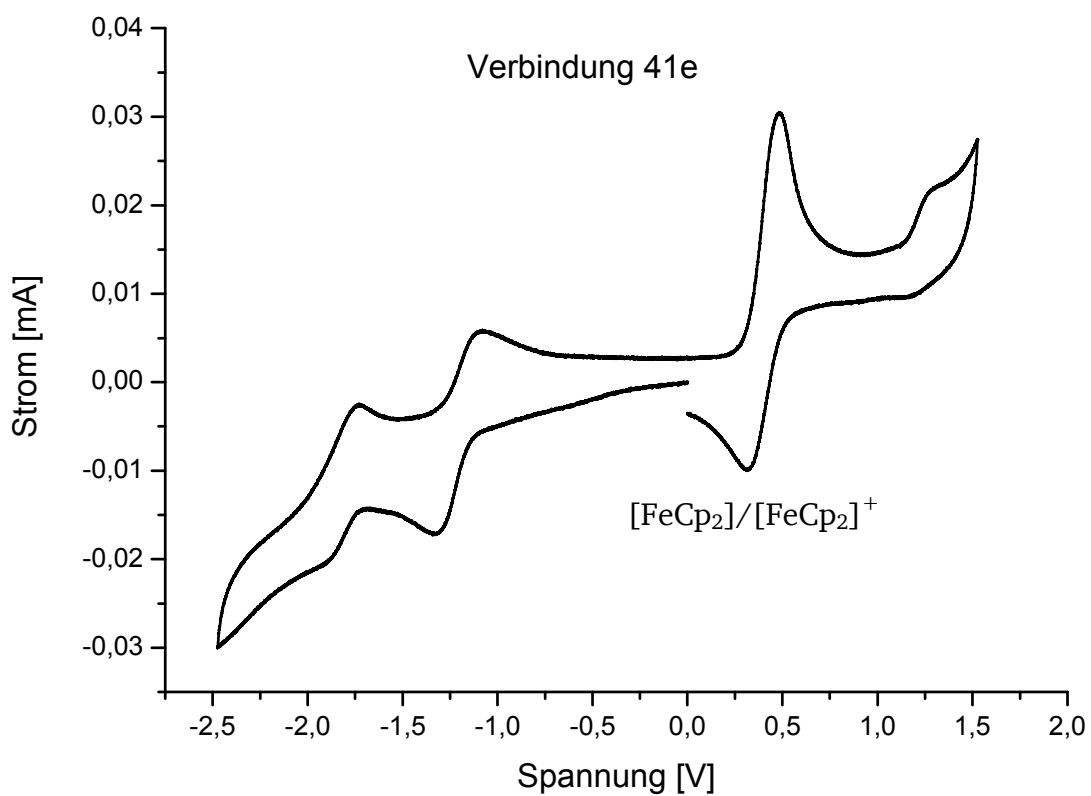
In einem ausgeheizten 100-mL-Dreihalkolben werden 0,100 g (0,2 mmol, 1,0 Äq.) 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin entgast und in 16 mL abs. CS₂ suspendiert. Anschließend werden 0,328 g CuCl₂ (2,4 mmol, 12,0 Äq.) und 0,325 g AlCl₃ (2,4 mmol, 12,0 Äq.) zugefügt und die Mischung auf 40°C erhitzt. Nach 18 bzw. 27 Stunden werden jeweils weitere 10 mL abs. CS₂ zugefügt. Nach 47 Stunden wird die Mischung abgekühlt und mit 16 mL Methanol versetzt und eine Stunde lang gerührt. Danach werden 10 mL Dichlormethan zugefügt und dann die Mischung filtriert. Der schwarze Rückstand wird mit Methanol und heißem THF gewaschen. Es werden 0,085 g (0,1 mmol, 87%) des Produktes erhalten, das jedoch noch Edukt-Verunreinigungen aufweist.

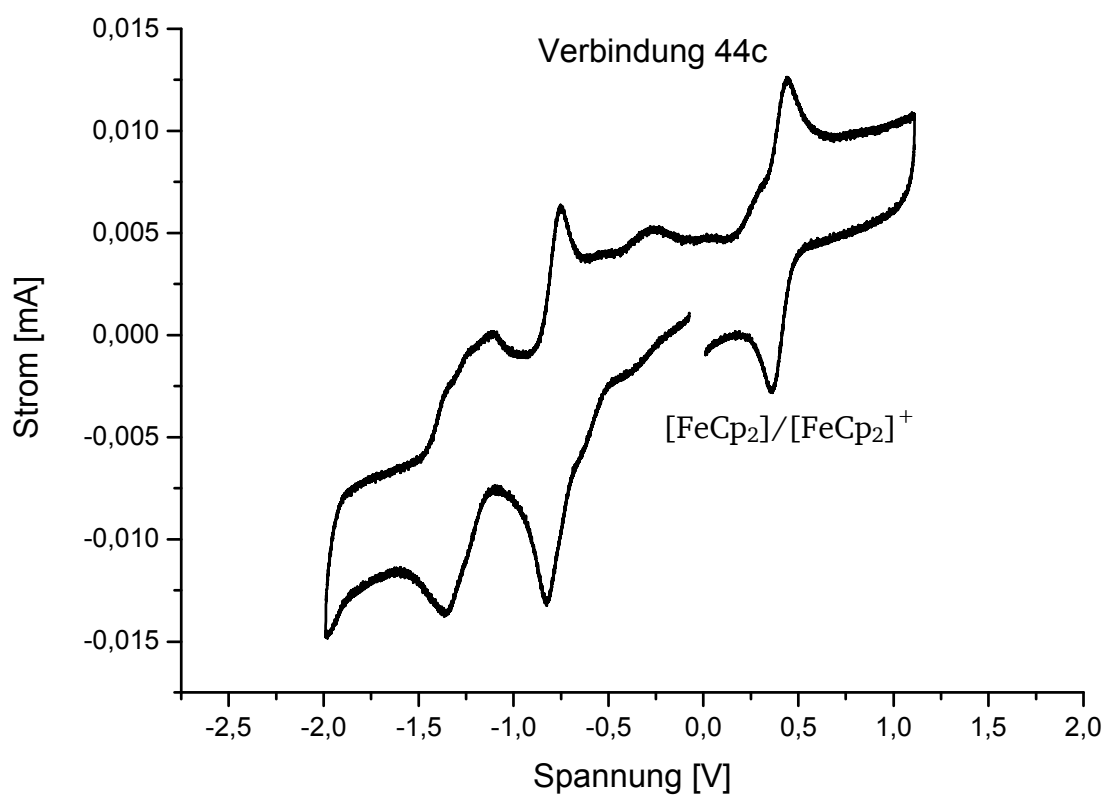
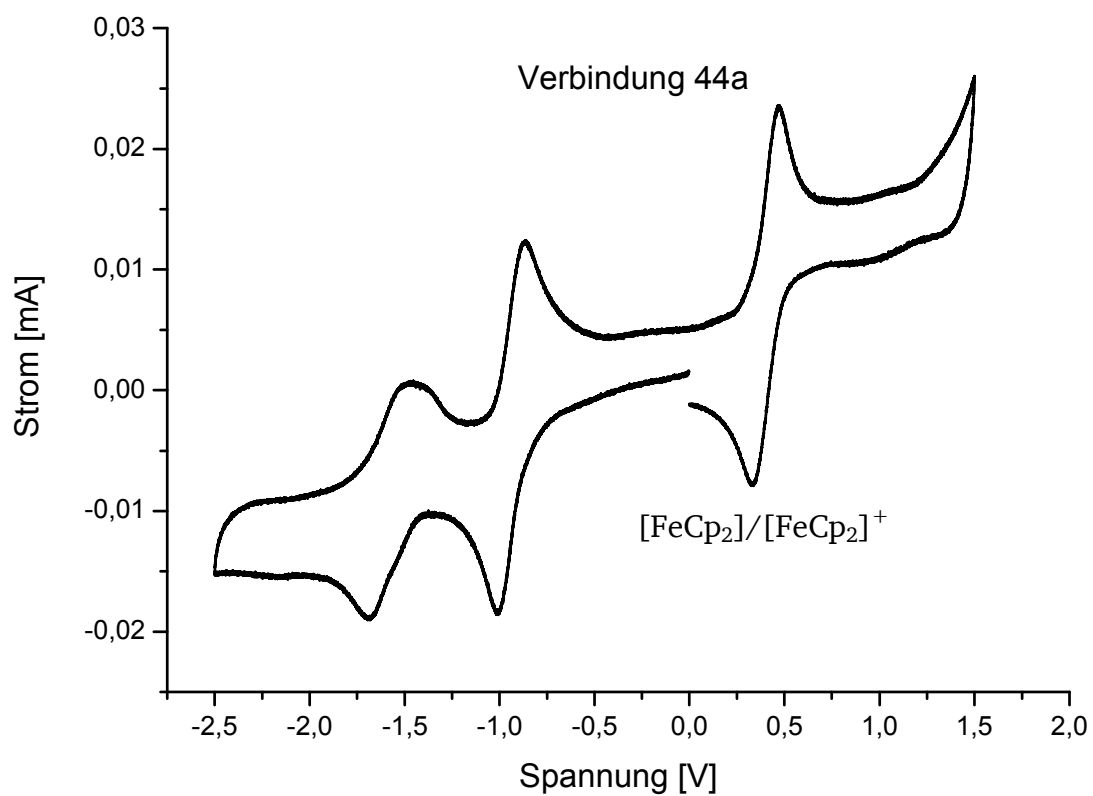
EI-MS: m/z = 490 (Molekülpeak), 492 (Molekülpeak, Edukt)

11 Anhang









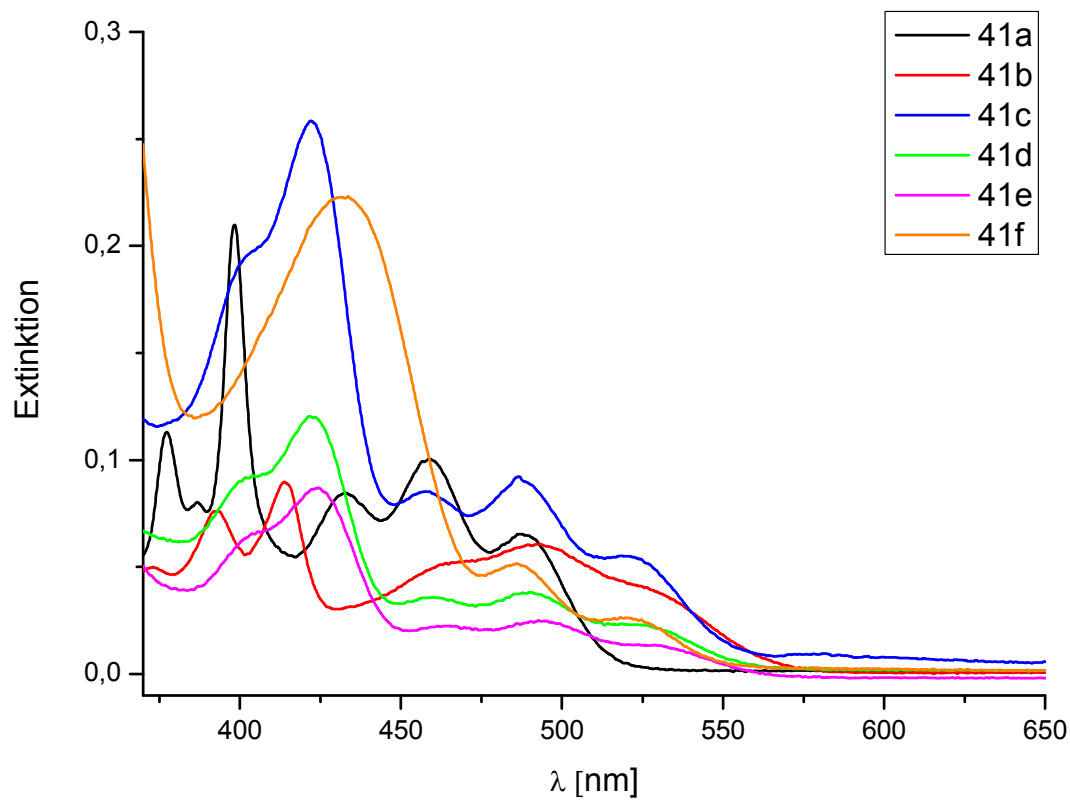
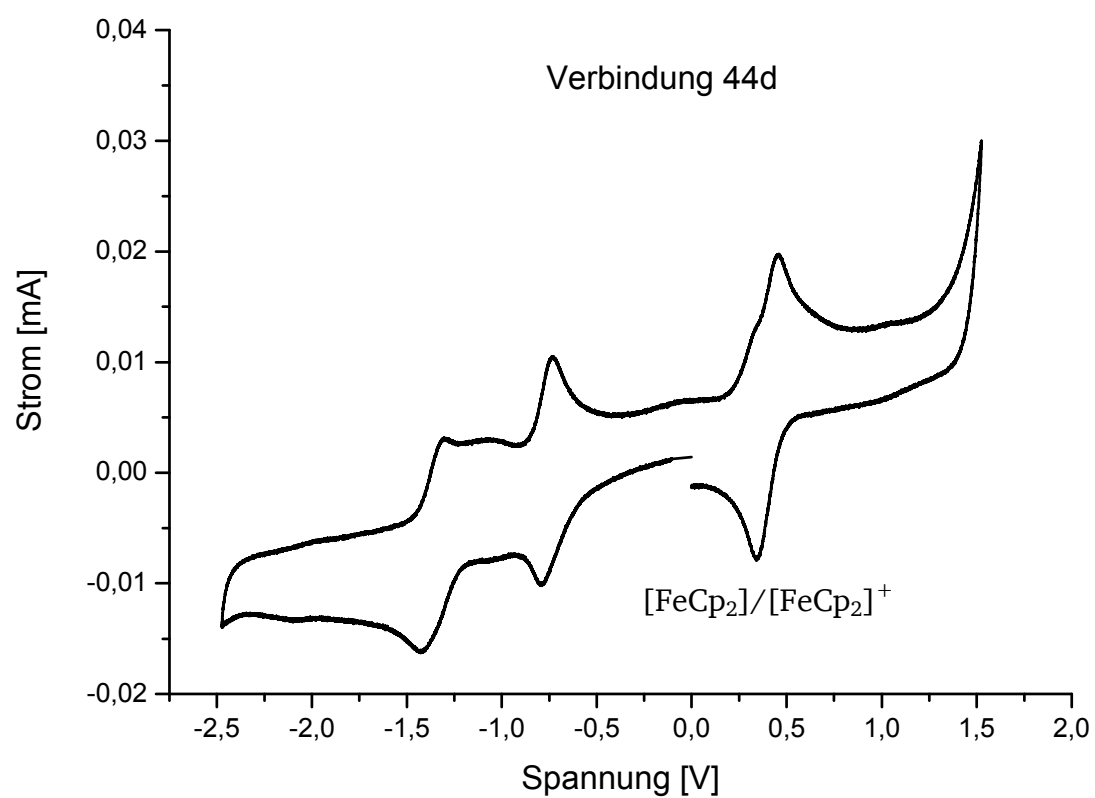


Abbildung 11.1: UV-VIS-Spektren der Naphtho[2,3-g]chinoxaline.

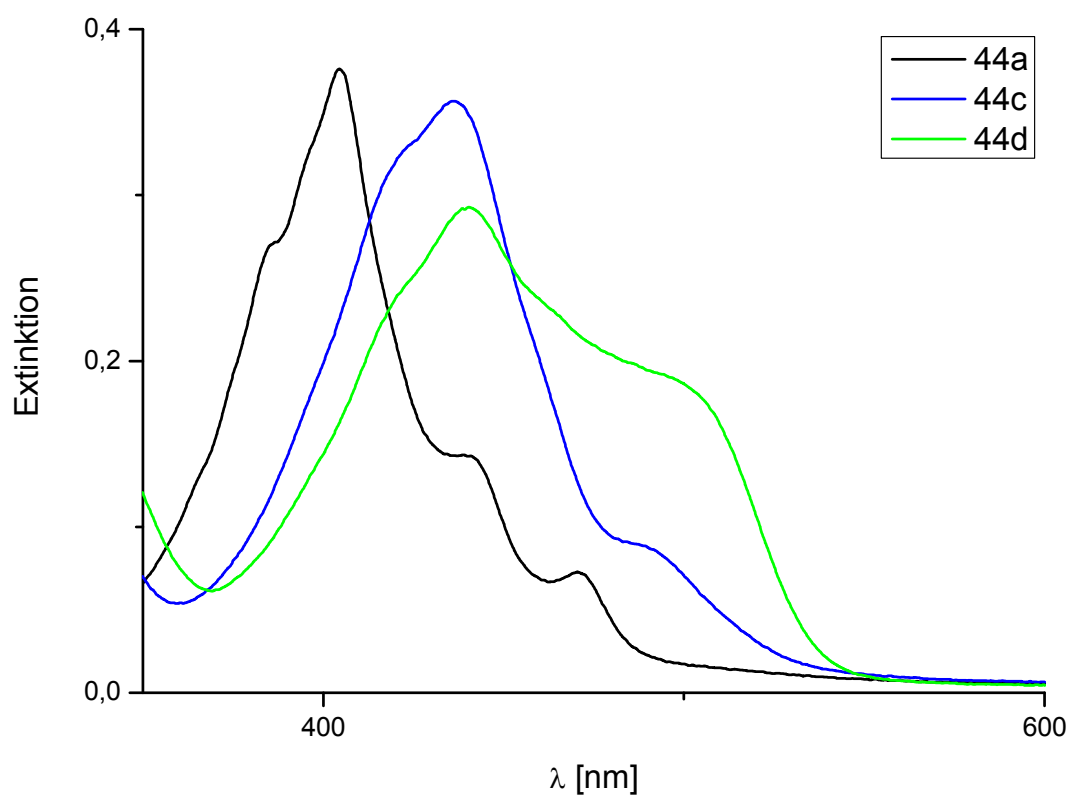


Abbildung 11.2: UV-VIS-Spektren der Pyrazino[2,3-*b*]phenazine.

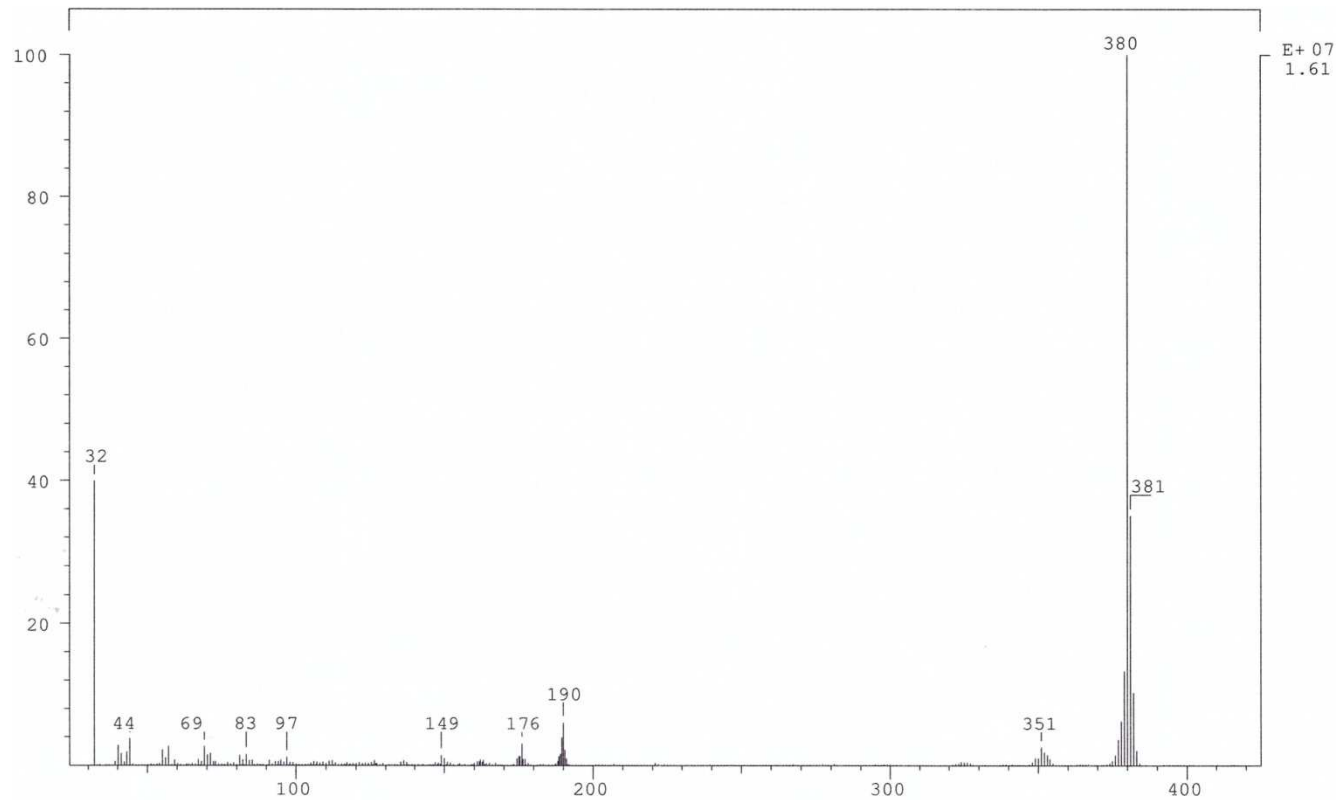


Abbildung 11.3: EI-Massenspektrum von Verbindung 69.

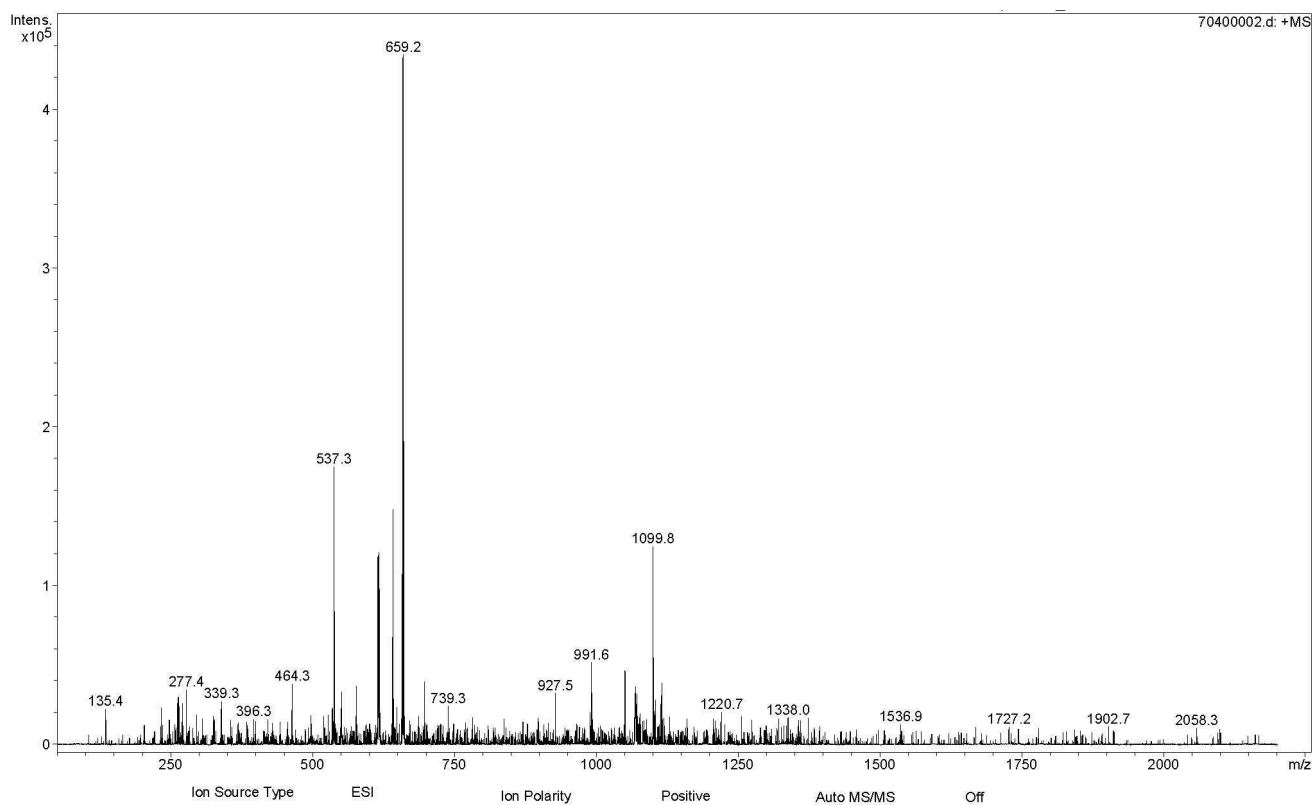


Abbildung 11.4: ESI-MS-Spektrum der Phosphonsäure 78.

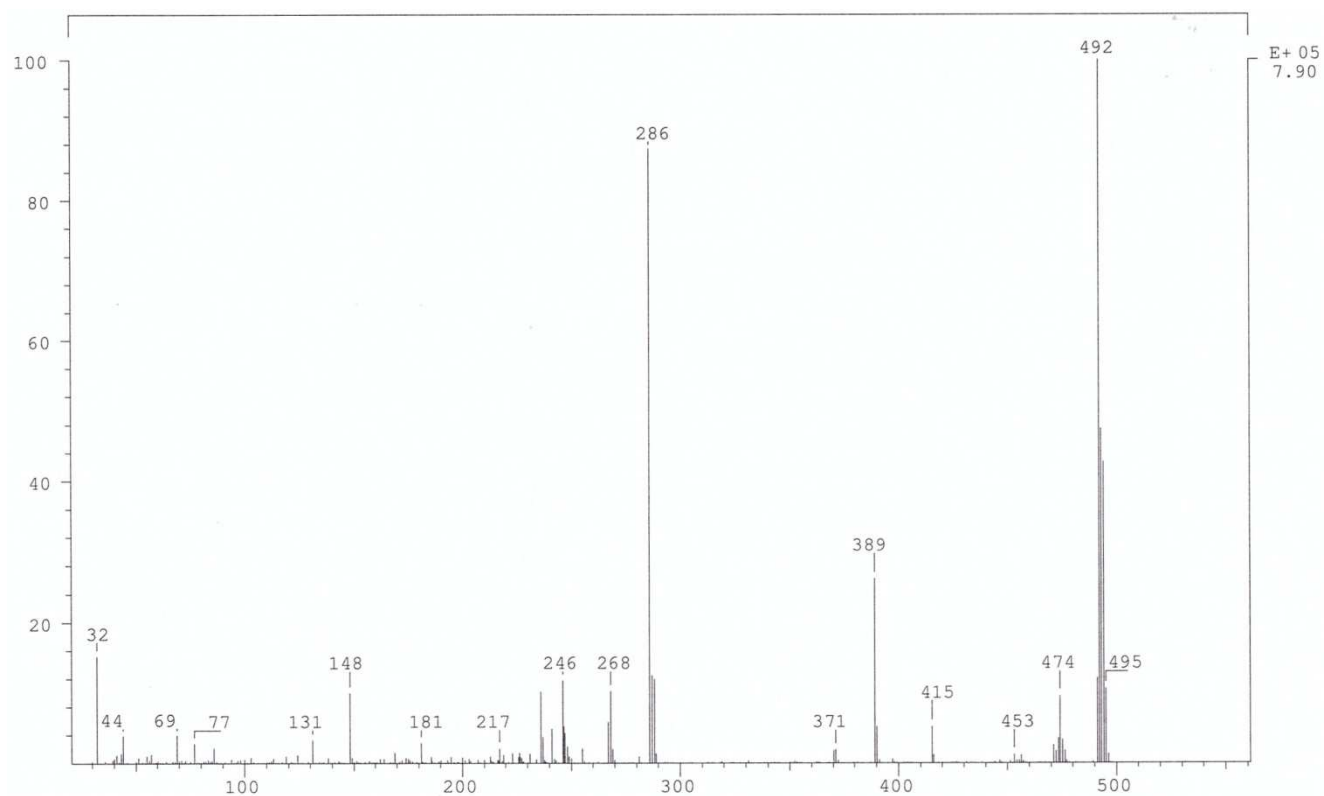
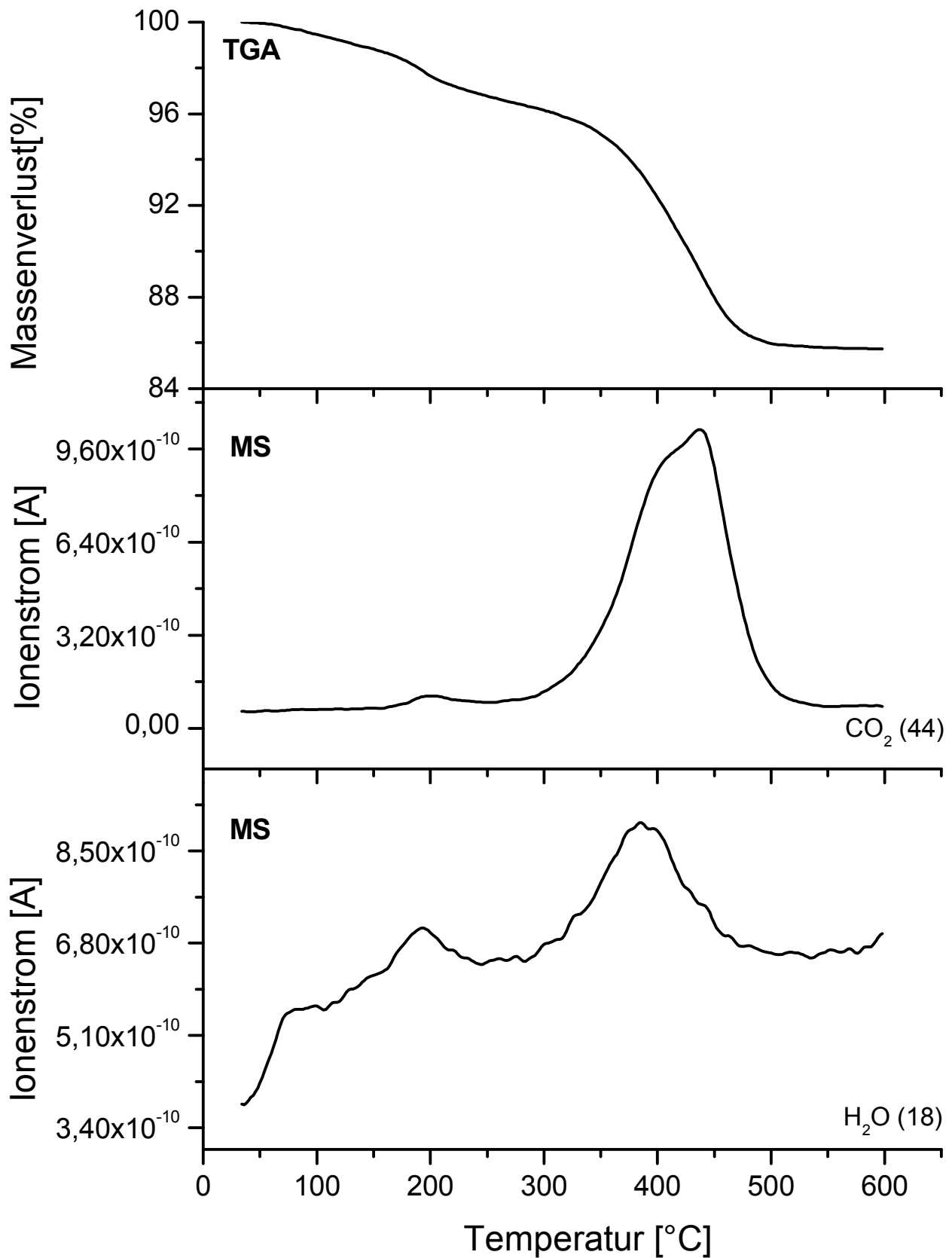
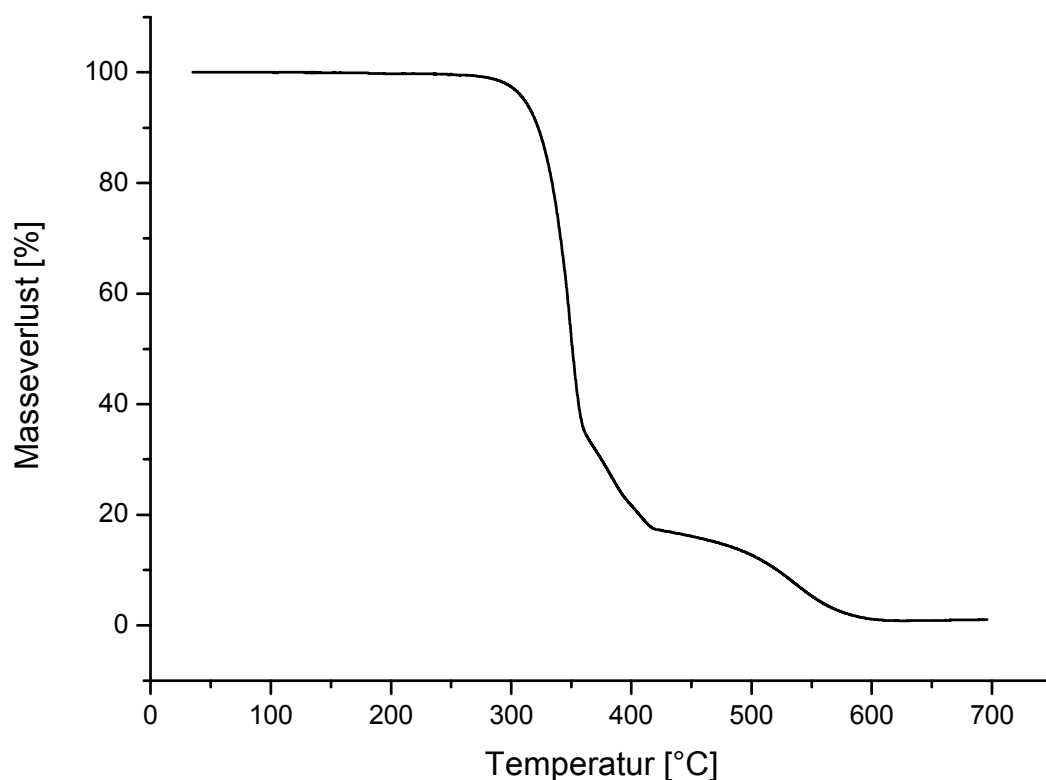


Abbildung 11.5: EI-MS-Spektrum von Verbindung 100c.

ZnO-Nanopartikel mit Phosphonsäure funktionalisiert



TGA von 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin (**100c**)


Moleküle		¹ H chemische Verschiebung [ppm]				¹³ C chemische Verschiebung [ppm]							
		8/9	7/10	5/12	13/14	8/9	7/10	6'/10'	5'/11'	5/12	1'/4'	2/3	13/14
44a	ber.	7,20	8,25	8,56	2,46	129,4	132,0	146,5	144,0	130,7	142,3	153,7	22,1
	zug.	7,78	8,20	8,94	2,77	131,3	129,9	143,7	141,8	128,0	140,0	155,4	23,9
97a	ber.	7,40	7,85	5,08	2,35	129,9	131,6	144,2	151,9	81,5	150,6	154,0	22,0
	zug.									81,5			
97b	ber.	6,79	4,78	8,20	2,48	137,4	76,8	152,3	142,4	130,9	143,2	153,9	23,4
98a	ber.	7,45	8,15		2,52	132,5	133,6	145,3	144,4	174,8	143,2	158,0	22,8
	zug.	8,01	8,48		2,84	133,4	130,4	143,4	142,9	178,6	142,0	159,2	22,3
98b	ber.	6,69		8,56	2,47	138,0	178,7	143,6	143,0	134,0	144,5	155,7	22,2
99a	ber.	6,24	4,23	8,15	2,46	137,9	48,7	159,2	141,8	130,0	143,1	153,3	23,4
99b	ber.	6,67	4,31	7,90	2,32	138,9	51,0	157,2	141,4	130,0	143,1	152,8	23,2
99c	ber.	7,30	7,70	4,88	2,04	129,0	131,0	143,1	157,1	54,0	154,2	151,6	21,5
	zug.	7,59	7,88	5,35	2,10	128,8	127,8	138,9	154,4	51,8	150,3	149,4	20,4
99d	ber.	7,17	7,60	4,88	2,20	129,1	130,9	143,0	156,6	54,2	154,8	151,5	21,6
	zug.	7,42	7,72	5,36	2,32	128,8	127,7		153,8	51,8	150,9	149,2	20,5
99e oben	ber.	6,39	4,53	7,95	2,31	137,6	49,8	157,1	141,4	130,2	143,2	152,9	23,2
99e unten	ber.	7,15	7,55	4,68	2,33	129,1	130,8	142,8	156,4	54,1	156,5	151,4	21,7
99f oben	ber.	6,34	4,50	8,05	2,40	137,7	49,3	157,7	141,6	130,2	143,3	153,0	23,3
99f unten	ber.	7,40	7,80	4,68	2,01	129,1	130,9	143,3	158,6	53,7	154,2	151,6	21,5

Moleküle		¹ H chemische Verschiebung [ppm]					¹³ C chemische Verschiebung [ppm]								
		8/9	7/10	6/11	5/12	13/14	8/9	7/10	6'/10'	6/11	5'/11'	5/12	1'/4'	2/3	13/14
41a	ber.	6,95	8,25	8,81	8,61	2,41	125,4	129,6	134,6	128,5	134,9	129,2	140,8	153,0	23,8
	zug.	7,31	7,92	8,60	8,66	2,61	125,0	127,7	131,6	126,1	131,0	126,2	137,7	154,5	22,4
90a	ber.	7,25	7,90	7,75	5,33	2,25	127,0	129,4	136,3	123,5	136,9	79,6	152,7	151,5	21,7
	zug.	7,39	7,77	7,85	6,15		126,3	127,7	132,8	122,7	133,8	80,1	149,2	150,3	20,5
90b	ber.	7,15	7,25	5,28	7,60	2,45	129,3	124,9	142,2	77,8	140,6	124,1	143,5	152,9	22,9
	zug.	7,18	7,37	6,18	7,80	2,55	127,4	123,1	138,1	78,1	138,3	122,2	140,5	153,3	21,7
90c	ber.	6,74	4,93	7,95	8,30	2,46	136,6	74,6	137,2	121,6	135,4	129,1	141,7	152,9	23,3
56a	ber.	7,25	8,15	8,86		2,48	129,2	131,9	138,0	130,7	130,9	177,0	143,6	157,3	22,7
	zug.	7,63	8,10	8,78		2,65	129,1	129,6	134,9	128,5	129,6	180,2		157,5	21,5
	exp.	7,62	8,10	8,78		2,65	129,0	129,5	134,9	128,5	129,6	180,1	143,2	157,5	21,4
56b	ber.	7,35	8,46		8,61	2,48	134,4	130,0	135,6	178,5	133,5	131,9	145,7	155,6	23,3
	zug.	7,77	8,25		8,70	2,67	133,7	126,7	134,0	181,0	132,1	128,4	142,7	157,2	22,2
	exp.	7,77	8,24		8,69	2,66	133,6	126,6	134,0	181,1	132,1	128,3	142,8	157,2	22,2
56c	ber.	6,54	0,00	8,86	8,56	2,37	138,2	180,7	129,1	131,0	136,3	133,1	143,0	154,7	23,4
91a	ber.	6,24	4,38	8,00	8,25	2,44	138,5	49,7	144,0	124,5	135,4	127,8	141,5	152,1	23,3
91b	ber.	6,54	4,33	7,85	8,00	2,33	138,4	51,3	142,7	125,8	135,0	127,7	141,4	151,9	23,2
91c oben	ber.	6,64	7,05	4,93	7,65	2,45	127,8	129,1	146,2	55,3	146,8	126,7	143,0	151,9	22,9
91c unten	ber.	6,32	4,58	7,70	8,05	2,35	138,1	49,9	143,1	125,7	135,4	127,7	141,7	151,8	23,1
91d oben	ber.	7,00	7,25	5,08	7,45	2,25	127,8	127,8	147,0	55,3	145,4	127,8	142,5	151,7	22,7
91d unten	ber.	6,34	4,58	7,70	7,95	2,30	137,7	50,1	142,7	125,9	135,3	127,7	141,7	151,7	23,1
91e oben	ber.	7,00	7,55	7,60	4,63	2,30	125,9	128,3	135,3	127,2	141,8	54,6	157,7	149,9	21,6
91e oben	ber.	6,24	4,53	7,90	8,05	2,38	136,9	49,3	142,4	125,8	135,1	127,8	141,3	152,0	23,2
91f oben	ber.	7,20	7,80	7,75	4,68	1,99	126,0	128,5	135,8	126,0	143,1	55,1	156,4	149,7	21,4
91f unten	ber.	6,29	4,53	7,90	8,15	2,43	138,1	48,8	142,1	125,6	135,2	127,9	141,3	152,1	23,3
91g	ber.	6,72	7,07	5,12	7,50	2,38	127,8	129,0	145,9	54,9	145,7	127,6	142,7	151,7	22,8
	zug.			4,83-4,95					52,0-53,5						
91h	ber.	6,84	7,05	5,03	7,50	2,31	127,9	128,9	146,1	55,1	145,5	127,9	142,6	151,7	22,7
	zug.			4,83-4,95					52,0-53,5						
91i oben	ber.	7,05	7,60	7,60	4,78	2,16	125,8	128,4	135,5	127,2	141,8	55,0	156,4	149,9	21,5
	zug.				4,83-4,95							52,0-53,5			
91i unten	ber.	6,84	7,10	5,03	7,50	2,30	127,9	129,0	145,4	54,2	145,3	127,9	142,5	151,8	22,7
	zug.			4,83-4,95					52,0-53,5						
91j oben	ber.	7,15	7,70	7,60	4,83	2,04	125,9	128,4	135,7	126,9	142,0	55,0	156,1	149,9	21,4
	zug.				4,83-4,95							52,0-53,5			
91j unten	ber.	6,69	7,07	5,03	7,50	2,40	127,8	129,1	145,9	54,2	145,0	127,8	142,8	151,9	22,8
	zug.			4,83-4,95					52,0-53,5						
91k	ber.	7,08	7,63	7,69	4,92	2,01	126,8	128,9	136,3	126,8	141,0	54,1	156,6	149,3	21,3
	zug.				4,83-4,95							52,0-53,5			
91l	ber.	7,05	7,60	7,60	4,83	2,17	125,9	128,3	135,4	127,2	141,8	54,3	155,7	150,2	21,5
	zug.				4,83-4,95							52,0-53,5			

12 Literaturverzeichnis

- [1] P. F. Moonen, I. Yakimets, J. Huskens, *Advanced Materials* **2012**, 24, 5526-5541.
- [2] a) R. Das, P. Harrop, *IDTechEx* **2011**; b) K.-J. Baeg, M. Caironi, Y.-Y. Noh, *Advanced Materials* **2013**, 25, 4210-4244.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578-580.
- [4] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Physical Review Letters* **1977**, 39, 1098-1101.
- [5] a) A. J. Heeger, *Angewandte Chemie* **2001**, 113, 2660-2682; b) "The Nobel Prize in Chemistry 2000". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 2019 Jul 2014. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/>.
- [6] W. Shockley, *IRE Proceedings* **1952**, 40, 1365.
- [7] "The Nobel Prize in Physics 1956". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 1918 Jul 2014. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/>.
- [8] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, *Advanced Materials* **2012**, 24, 2945-2986.
- [9] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Advanced Materials* **2013**, 25, 6158-6183.
- [10] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [11] H. Klauk, *Organic Electronics II*, 1. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [13] J. Anderson, G. V. d. W. Chris, *Reports on Progress in Physics* **2009**, 72, 126501.
- [14] E. Riedel, K. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [15] N. Karl, *Synthetic Metals* **2003**, 133–134, 649-657.
- [16] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische molekulare Festkörper, Vol. 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [17] S. Laschat, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, 31, 87-92.
- [18] S.-I. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, H. Ishii, *Physical Review Letters* **2010**, 104, 156401.

-
- [19] Y. Olivier, V. Lemaure, J. L. Brédas, J. Cornil, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 6356-6364.
- [20] A. Miller, E. Abrahams, *Physical Review* **1960**, *120*, 745-755.
- [21] R. Schmechel, *Physical Review B* **2002**, *66*, 235206.
- [22] H. Bässler, *physica status solidi (b)* **1993**, *175*, 15-56.
- [23] R. Schmechel, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 4653-4660.
- [24] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, Y. Roichman, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2741-2761.
- [25] C. Li, L. Duan, H. Li, Y. Qiu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 10651-10660.
- [26] L. G. Kaake, P. F. Barbara, X. Y. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 628-635.
- [27] A. Köhler, *Nature Materials* **2012**, *11*, 836-837.
- [28] H. T. Nicolai, M. Kuik, G. A. H. Wetzelaer, B. d. Boer, C. Campbell, C. Risko, J. L. Brédas, P. W. M. Blom, *Nature Materials* **2012**, *11*, 882-887.
- [29] T. D. Anthopoulos, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, D. M. de Leeuw, *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 122105.
- [30] a) D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synthetic Metals* **1997**, *87*, 53-59; b) K. Takimiya, I. Osaka, M. Nakano, *Chemistry of Materials* **2013**, *26*, 587-593.
- [31] C. Wang, R. Cheng, L. Liao, X. Duan, *Nano Today* **2013**, *8*, 514-530.
- [32] B. Kumar, B. Kaushik, Y. S. Negi, *Journal of Materials Science Materials in Electronics* **2014**, *25*, 1-30.
- [33] H. Sirringhaus, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 3859-3873.
- [34] Y. Wen, Y. Liu, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1331-1345.
- [35] W. J. Park, H. S. Shin, B. D. Ahn, G. H. Kim, S. M. Lee, K. H. Kim, H. J. Kim, *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 083508.
- [36] G. Horowitz, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 365-377.
- [37] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 4138-4167.
- [38] R. L. Hoffman, *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*, 5813-5819.
- [39] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 99-117.

-
- [40] J. K. Jeong, *Semiconductor Science and Technology* **2011**, 26, 034008.
- [41] H. Klauk, *Organic Electronics*, 1. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [42] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, 401, 685-688.
- [43] a) A. Facchetti, *Nature Materials* **2013**, 12, 598-600; b) Y. Diao, B. C.-K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, *Nature Materials* **2013**, 12, 665–671.
- [44] B.-G. Kim, E. J. Jeong, J. W. Chung, S. Seo, B. Koo, J. Kim, *Nature Materials* **2013**, 12, 659–664.
- [45] J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, Z. Bao, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 6724-6746.
- [46] A. Y. Amin, A. Khassanov, K. Reuter, T. Meyer-Friedrichsen, M. Halik, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 16548-16550.
- [47] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. y. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, T. Hasegawa, *Nature* **2011**, 475, 364-367.
- [48] J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, Y. Guo, C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, M. Lin, S. H. Lim, Y. Zhou, H. Su, B. S. Ong, *Scientific Reports* **2012**, 2, 754.
- [49] T. Jaroch, M. Knor, R. Nowakowski, M. Zagorska, A. Pron, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 6182-6189.
- [50] a) A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 2577-2632; b) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, *Advanced Materials* **2003**, 15, 1519-1522.
- [51] C. B. Nielsen, I. McCulloch, *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, 2053-2069.
- [52] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Applied Physics Letters* **1986**, 49, 1210-1212.
- [53] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 70-72.
- [54] T. Lei, Y. Cao, Y. Fan, C.-J. Liu, S.-C. Yuan, J. Pei, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 6099-6101.
- [55] H. Dong, C. Wang, W. Hu, *Chemical Communications* **2010**, 46, 5211-5222.

-
- [56] a) C. Ruiz, E. M. García-Frutos, G. Hennrich, B. Gómez-Lor, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3, 1428-1436; b) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chemical Reviews* **2011**, 111, 4833-4856.
- [57] G. Witte, C. Wöll, *Journal of Materials Research* **2004**, 19, 1889-1916.
- [58] L. Li, Q. Tang, H. Li, X. Yang, W. Hu, Y. Song, Z. Shuai, W. Xu, Y. Liu, D. Zhu, *Advanced Materials* **2007**, 19, 2613-2617.
- [59] P. A. Barrett, C. E. Dent, R. P. Linstead, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1936**, 1719-1736.
- [60] Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Applied Physics Letters* **1996**, 69, 3066-3068.
- [61] Q. Tang, H. Li, Y. Song, W. Xu, W. Hu, L. Jiang, Y. Liu, X. Wang, D. Zhu, *Advanced Materials* **2006**, 18, 3010-3014.
- [62] Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 207-208.
- [63] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chemical Reviews* **2011**, 112, 2208-2267.
- [64] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Advanced Materials* **2003**, 15, 917-922.
- [65] A. N. Aleshin, J. Y. Lee, S. W. Chu, J. S. Kim, Y. W. Park, *Applied Physics Letters* **2004**, 84, 5383-5385.
- [66] D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, T. N. Jackson, *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 2925-2927.
- [67] C. Reese, W.-J. Chung, M.-m. Ling, M. Roberts, Z. Bao, *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 202108.
- [68] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *5th Device Research Conference Digest* **1997**, 60-61.
- [69] Y. Takeyama, S. Ono, Y. Matsumoto, *Applied Physics Letters* **2012**, 101, 083303.
- [70] O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. van Wees, T. T. M. Palstra, *Advanced Materials* **2007**, 19, 688-692.
- [71] H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, *Chemical Communications* **2008**, 2957-2974.
- [72] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73, 639-665.
- [73] O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita, G. W. Scott, R. M. Sweet, J. Calabrese, *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103, 2451-2459.

-
- [74] a) P. K. Nayak, N. Periasamy, *Organic Electronics* **2009**, *10*, 1396-1400; b) Z. Chen, P. Müller, T. M. Swager, *Organic Letters* **2006**, *8*, 273-276; c) H. Klauk, U. Zschieschang, R. T. Weitz, H. Meng, F. Sun, G. Nunes, D. E. Keys, C. R. Fincher, Z. Xiang, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3882-3887.
- [75] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 3061-3063.
- [76] E. P. Goodings, D. A. Mitchard, G. Owen, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1972**, 1310-1314.
- [77] J. Luo, H. Hart, *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 4833-4836.
- [78] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Organic Letters* **2001**, *4*, 15-18.
- [79] C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton, J. E. Anthony, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 2009-2011.
- [80] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C.-C. Kuo, T. N. Jackson, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4986-4987.
- [81] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 664-672.
- [82] W. Jiang, Y. Li, Z. Wang, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 6113-6127.
- [83] M. L. Tang, T. Okamoto, Z. Bao, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16002-16003.
- [84] S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, A. Nakao, M. Yamagishi, J. Takeya, K. Takimiya, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 5024-5035.
- [85] T. Mori, T. Nishimura, T. Yamamoto, I. Doi, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 13900-13913.
- [86] Q. Miao, T.-Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10284-10287.
- [87] Q. Tang, D. Zhang, S. Wang, N. Ke, J. Xu, J. C. Yu, Q. Miao, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1400-1405.
- [88] S.-Z. Weng, P. Shukla, M.-Y. Kuo, Y.-C. Chang, H.-S. Sheu, I. Chao, Y.-T. Tao, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 2071-2079.
- [89] B. D. Lindner, J. U. Engelhart, M. Märken, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, K. I. Hardcastle, M. Enders, U. H. F. Bunz, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 4627-4633.
- [90] S. Shitagaki, Hiroko Yamazaki, S. Seo, *US 2005/0003232 A1*, **2005**.

-
- [91] A. M. Amer, A. A. El-Bahnasawi, M. R. H. Mahran, M. Lapib, *Monatshefte fuer Chemie* **1999**, *130*, 1217-1225.
- [92] a) O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 3619-3622; b) B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 8747-8750.
- [93] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 3898-3910.
- [94] Y. Zhao, Y. Guo, Y. Liu, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 5372-5391.
- [95] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3876-3892.
- [96] T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci, A. Moutagne Ramil, H. Sitter, M. Cölle, D. M. de Leeuw, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 213504.
- [97] A. Tapponnier, I. Biaggio, P. Günter, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 112114.
- [98] a) P. Peumans, S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 126-128; b) Q. L. Song, H. B. Yang, Y. Gan, C. Gong, C. Ming Li, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4554-4555.
- [99] J. Soeda, T. Uemura, Y. Mizuno, A. Nakao, Y. Nakazawa, A. Facchetti, J. Takeya, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3681-3685.
- [100] Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1535-1539.
- [101] C. Piliego, D. Jarzab, G. Gigli, Z. Chen, A. Facchetti, M. A. Loi, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1573-1576.
- [102] A. S. Molinari, H. Alves, Z. Chen, A. Facchetti, A. F. Morpurgo, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2462-2463.
- [103] S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 4990-4993.
- [104] M. M. Islam, S. Pola, Y.-T. Tao, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 6356-6358.
- [105] Y.-Y. Liu, C.-L. Song, W.-J. Zeng, K.-G. Zhou, Z.-F. Shi, C.-B. Ma, F. Yang, H.-L. Zhang, X. Gong, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 16349-16351.
- [106] S. Dasgupta, R. Kruk, N. Mechau, H. Hahn, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9628-9638.
- [107] N. Mechau, S. Bubel, D. Nikolova, H. Hahn, *physica status solidi (a)* **2010**, *207*, 1684-1688.

-
- [108] S. Dasgupta, G. Stoesser, N. Schweikert, R. Hahn, S. Dehm, R. Kruk, H. Hahn, *Advanced Functional Materials* **2012**, 22, 4909-4919.
- [109] K. Okamura, D. Nikolova, N. Mechau, H. Hahn, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 5651-5658.
- [110] D. Weber, R. Sharma, S. Botnaras, D. V. Pham, J. Steiger, L. De Cola, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, 1, 7111-7116.
- [111] H. Heh-Chang, H. Tsung-Eong, *Nanotechnology* **2010**, 21, 295707.
- [112] S. J. Chung, J. P. Leonard, I. Nettleship, J. K. Lee, Y. Soong, D. V. Martello, M. K. Chyu, *Powder Technology* **2009**, 194, 75-80.
- [113] E. A. Meulenkaamp, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 5566-5572.
- [114] R. Marczak, D. Segets, M. Voigt, W. Peukert, *Advanced Powder Technology* **2010**, 21, 41-49.
- [115] T. Marx, B. Hynek, V. Wege, *WO 2004/106237 A1*, **2004**.
- [116] J. J. Schneider, J. Engstler, *Nachrichten aus der Chemie* **2007**, 55, 634-638.
- [117] B. Sun, R. L. Peterson, H. Sirringhaus, K. Mori, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 18831-18835.
- [118] S. Bubel, A. Ringk, P. Strohriegl, R. Schmechel, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2012**, 44, 2124-2127.
- [119] N. Watanabe, S. Fujihara, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 5611-5617.
- [120] S. Kumar, P. D. Sahare, *Nano* **2012**, 07, 1250022.
- [121] P. Mund, (Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften, TU-Darmstadt) nicht veröffentlichte Forschungsergebnisse, die mir im Rahmen der Kooperation zur Verfügung gestellt wurden.
- [122] <http://www.mueller-ahlhorn.com/kapton/>, (Abgerufen 23.05.2014, 2011:2027 UTC).
- [123] J. Reichwagen, Henning Hopf, A. D. Guerzo, C. Belin, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, *Organic Letters* **2005**, 7, 971-974.
- [124] N. Anderl, Diplomarbeit, TU-Darmstadt, **2010**.
- [125] A. L. Appleton, S. Miao, S. M. Brombosz, N. J. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, B. M. Lawrence, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Organic Letters* **2009**, 11, 5222-5225.
- [126] H.-J. Kallmayer, K. Seyfang, *Archiv der Pharmazie* **1985**, 318, 607-614.

-
- [127] M. T. Molina Orden, H. Sun, S. Taliansky Chamudis, A. Carnero Moya, F. Blanco Rodríguez, M. V. Moneo Ocana, B. G. Serelde, *ES2268990A1*, **2007**.
- [128] A. Schaarschmidt, H. Leu, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1915**, 407, 176-194.
- [129] a) M. C. Clark, *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1966**, 277-283; b) E. Leete, O. Ekechukwu, P. Delvigs, *The Journal of Organic Chemistry* **1966**, 31, 3734-3739.
- [130] R. Wagner, R. A. Garrett, *Nucleic Acids Research* **1978**, 5, 4065-4076.
- [131] Q. Zhang, E. Crosland, D. Fabris, *Analytica Chimica Acta* **2008**, 627, 117-128.
- [132] M. J. Bruce, G. A. McLean, B. J. L. Royles, D. M. Smith, P. N. Standring, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1995**, 1789-1795.
- [133] M. Jandke, P. Strohmriegl, S. Berleb, E. Werner, W. Brütting, *Macromolecules* **1998**, 31, 6434-6443.
- [134] S. Chen, X. Xu, Y. Liu, W. Qiu, G. Yu, H. Wang, D. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 1029-1034.
- [135] T.-T. Bui, B. Garreau-de Bonneval, K. I. Moineau-Chane Ching, *New Journal of Chemistry* **2010**, 34, 337-347.
- [136] G. M. Kosolapoff, *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [137] B. J. van Keulen, R. M. Kellogg, O. Piepers, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, 285-286.
- [138] G. M. Blackburn, D. Ingleson, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1978**, 870-871.
- [139] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**.
- [140] a) U. Dembereldorj, E.-O. Ganbold, J.-H. Seo, S. Y. Lee, S. I. Yang, S.-W. Joo, *Vibrational Spectroscopy* **2012**, 59, 23-28; b) E. Smecca, A. Motta, M. E. Fragalà, Y. Aleeva, G. G. Condorelli, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 5364-5372.
- [141] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Advanced Materials* **2011**, 23, 2367-2371.
- [142] H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, A. Wedel, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, 1607-1615.
- [143] N. Kolmer-Anderl, A. Kolmer, C. Thiele, M. Rehahn, *in Vorbereitung*.
- [144] S. R. Marder, J.-Y. Cho, S. Barlow, B. Kippelen, B. Domercq, *WO 2005/123754 A2*, **2005**.

-
- [145] V. Kumar, S. Ramanathan, D. Sang, X. Chen, D. M. Lemal, *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, 77, 966-970.
- [146] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, J. E. G. Kemp, *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1970**, 449-455.
- [147] M. Matsui, M. Suzuki, I. Nunome, Y. Kubota, K. Funabiki, M. Shiro, S. Matsumoto, H. Shiozaki, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8830-8836.
- [148] J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, 78, 10832-10839.
- [149] P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 15002-15003.
- [150] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62, 7512-7515.
- [151] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica A* **2008**, 64, 112; b) G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen, **1997**.
- [152] S. Miao, S. M. Brombosz, P. v. R. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 7339-7344.
- [153] D. Pini, A. Iuliano, C. Rosini, P. Salvadori, *Synthesis* **1990**, 1023-1024.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Nicole Kolmer-Anderl
Geburtsdatum	06.03.1986
Geburtsort	Karlsruhe

Ausbildung

01/2011-09/2014	Promotion an der Technischen Universität Darmstadt
11/2010	Diplom
06/2010 - 11/2010	Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie <i>Entwicklung von Synthesestrategien zur Darstellung von N-Heteroacenen</i>
09/2007 - 06/2010	Hauptstudium Chemie an der TU Darmstadt
09/2007	Vordiplom
10/2005 - 09/2007	Grundstudium Chemie an der TU Darmstadt
06/2005	Abitur am Alten Kurfürstlichen Gymnasium Bensheim
08/1996 - 06/2005	Altes Kurfürstliches Gymnasium Bensheim (Hessen)
08/1992 - 07/1996	Pestalozzi-Schule Blankenloch (Baden-Württemberg)

Nicole Kolmer-Anderl

Danksagung

Zuerst möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn für die Aufnahme als Doktorandin in seiner Arbeitsgruppe und die interessante Aufgabenstellung bedanken. Vor allem gilt mein Dank dabei den zahlreichen fachlichen Diskussionen, die maßgeblich zu dem Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Weiterhin möchte ich mich auch für den Freiraum bedanken, der es mir ermöglichte eigene Ideen umzusetzen und eigenverantwortlich an meinem Forschungsprojekt zu arbeiten.

Mein besonderer Dank gilt auch der Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften (TU Darmstadt) unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Heinz von Seggern für die gute und intensive Zusammenarbeit innerhalb des Projektes „Funktionale Binder“. Besonders bedanke ich mich bei M.Sc. Paul Mundt für den Bau und die Charakterisierung zahlreicher Dünnschichttransistoren sowie für die Aufnahme von REM-Bildern der ZnO-Nanopartikel. Zudem möchte ich mich bei ihm für die vielen fachlichen Diskussionen und die konstruktive und gute Zusammenarbeit bedanken.

Bei der Firma Merck KGaA bedanke ich mich für die Finanzierung meiner Promotionsstelle sowie den dafür benötigten Chemikalien.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des MerckLabs für die herzliche Aufnahme in die Forschergruppe und die gute Zusammenarbeit. Dr. Klaus Bonrad möchte ich an dieser Stelle für die Ermöglichung der Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalysen bei der Firma Merck KGaA, die fachliche Unterstützung dieser Arbeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen während meiner Tätigkeit im MerckLab danken. Herrn Untenecker, Herrn Swoboda und Herrn Kühn von der Firma Merck KGaA danke ich für die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalysen. Zudem bedanke ich mich bei Dr. Andreas Klyszcz für die fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen. Weiterhin möchte ich Dr. Rudolph Hoffmann für die Durchführung unzähliger TGA-Messungen meinen Dank aussprechen.

Herrn Selg (Merck KGaA) danke ich für die zügige und unkomplizierte Freigabe meiner Dissertation.

Dem Arbeitskreis Organische Strukturanalytik unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Christina Thiele danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen, die meinen Horizont vor

allem im Hinblick auf die NMR-Spektroskopie erweitert haben. Vor allem bedanke ich mich bei Dipl.-Ing. Andreas Kolmer für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Aufklärung der Zersetzungsmechanismen und die damit verbundene Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis und am DKI/Fraunhofer LBF möchte ich für die freundschaftliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit danken. Bei Dr.-Ing. Christian Gawrisch und Dr. Matthias Wittemann bedanke ich mich für die zahlreichen fachlichen Hilfestellungen zu Beginn meiner Forschungsarbeit. Weiterhin spreche ich Herrn M.Sc. Christopher Alt meinen Dank für die Unterstützung bei der Messung der ATR-IR-Spektren aus.

Ein weiterer Dank geht an die Serviceabteilung der TU Darmstadt für die Aufnahme zahlreicher NMR- und Massespektren (Dr. Reinhard Meusinger, Karin Jungk, Karl-Otto Runzheimer, Christa Spanheimer, Christiane Rudolph, Alexander Schiesser und Gül Sahinalp) sowie für die Durchführung der Elementaranalysen (Timo Dörr).


Dr.-Ing. Christian Gawrisch, Dr. rer. nat. Regina Sander, Dipl.-Ing. Katrin Sondergeld, Dipl.-Ing. Mark Nauhardt, Dipl. Chem. Alexander Ungefug, M.Sc. Valentina Rittscher und M.Sc. Astrid Schönberger danke ich für die schöne Zeit im Arbeitskreis und die vielen gemeinsamen Unternehmungen, die mir eine besonders schöne Zeit an der TU Darmstadt beschert haben.

Meinen Vertiefungspraktikanten M.Sc. Valentina Rittscher, M.Sc. Lothar Bischoff, M.Sc. Maurice Heid, M.Sc. Kai Wolf, M.Sc. Ann-Kathrin Schönbein und M.Sc. Astrid Schönberger danke ich für die synthetische Unterstützung und die Bearbeitung kleiner Nebenprojekte.

Frau Monika Mayer möchte ich für die Korrektur dieser Dissertation danken.

Meinen Kommilitonen Dipl.-Ing. Andreas Kolmer und M.Sc. Matthias Hempe danke ich für die schöne und abwechslungsreiche Studienzeit und für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Die vielen gemeinsamen Unternehmungen und Aufmunterungen während unseres Studiums haben für mich unsere gemeinsame Studentenzeit zu einem Erlebnis werden lassen, an das ich immer gerne zurückdenke.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern und meinen Ehemann, die mich immer unterstützt und mir auch durch schwierige und anstrengende Zeiten geholfen haben. Danke, dass ihr mir den Rücken freigehalten und immer an mich geglaubt habt.




Nicole Kolmer-Anderl
Jahnstraße 125
64285 Darmstadt

30.09.2014

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Nicole Kolmer-Anderl



Nicole Kolmer-Anderl
Jahnstraße 125
64285 Darmstadt

30.09.2014

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Nicole Kolmer-Anderl